

Beitrag zur Chemie von Bor-Metall-Verbindungen

Zur Frage der Existenz von Dibutylborkalium
und zur Kenntnis
von Bor-Mangan- und Bor-Eisen-Verbindungen

Günter Schmid

1965





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555205_0020

Beitrag zur Chemie von Bor-Metall-Verbindungen

Zur Frage der Existenz von Dibutylborkalium und zur Kenntnis
von Bor-Mangan- und Bor-Eisen-Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Günter Schmid

aus

Bräunlingen

1964



Berichterstatter: 1. Dozent Dr. H. Nöth

2. Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 1. 1965

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1962 bis Juli 1964 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Dozent Dr.rer.nat. Heinrich Nöth

bin ich zu tiefem Dank verpflichtet. Seine Unterstützung und sein großes Interesse an der Arbeit waren für deren Gelingen von entscheidender Bedeutung.

Herrn Prof. Dr.-Ing.Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

danke ich an dieser Stelle für die großzügige Förderung und Bereitstellung von Institutsmitteln.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	7
I. <u>Zur Frage der Existenz eines Dibutylborkaliums</u>	7
1. Darstellung von Dibutylborkalium	7
a. Reduktion von Dibutylborchlorid mit K/Na in Äther	8
aa. Die Gesamtreaktion	8
bb. Die Zwischenprodukte der Reaktion	10
α. Ist Tetrabutylidibor ein Zwischenprodukt?	10
β. Tetrabutylidiboran als Zwischenprodukt	11
b. Reduktion von Dibutylborchlorid mit K/Na-Legierung in Benzol	16
c. Reduktion von Dibutylborchlorid mit K/Na-Legierung in Pentan	16
2. Chemische Eigenschaften von "Dibutylborkalium"	16
a. Reaktion mit Dibutylborchlorid	17
b. Reaktion mit Bis(dimethylamino)-borchlorid	18
c. Reaktion mit Chlorwasserstoff	18
d. Reaktion mit Chlorameisensäureäthylester	21
e. Reaktion mit Carbonsäurechloriden	22
f. Reaktion mit Triphenylboran	24
g. Reaktion mit Diboran	26
h. Reaktion mit Decaboran	27
i. Reaktion mit Kohlendioxid und Schwefelkohlenstoff	27
k. Reaktion mit Schwefel	28
l. Reaktionen mit Wasser, Ammoniak und Dimethylamin	28
3. Diskussion der Ergebnisse	29
II. <u>Synthese und Reaktivität von Bor-Manganpentacarbonyl-</u> <u>Verbindungen</u>	34
1. Das Bis(dimethylamino)-bor-manganpentacarbonyl $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$	36
a. Darstellung	36
aa. Aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$	36
bb. Versuch der Darstellung aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	37
b. Physikalische Eigenschaften	38

	Seite
c. IR-Spektrum und Struktur	38
d. Chemische Eigenschaften	39
aa. Allgemeines	39
bb. Reaktion mit Brom	40
cc. Reaktion mit Chlorwasserstoff	40
dd. Reaktion mit Wasserstoff	42
ee. Reaktion mit Schwefel	42
ff. Reaktion mit Schwefeldioxid	43
gg. Reaktion mit Triphenylphosphin	43
hh. Thermische Zersetzung	44
2. Weitere Aminobor-manganpentacarbonyl-Verbindungen	44
a. Das Phenyl-dimethylamino-bor-manganpentacarbonyl . . .	44
b. Das Diäthylamino-bor-bis(manganpentacarbonyl)	45
aa. Darstellung	45
bb. Eigenschaften	45
c. Versuch zur Darstellung eines Bis(dimethylamino)- dibor-bis(manganpentacarbonyls) Das Dimethylaminobor-bis(manganpentacarbonyl)	46
3. Die Reaktion von Diphenylborchlorid mit Natrium- pentacarbonylmanganat(-I)	47
a. Die Isolierung eines "Diphenylbormangans" Ph_2BMn	47
b. Physikalische Eigenschaften des "Diphenylbormangans" . .	47
c. Chemische Eigenschaften des "Diphenylbormangans"	49
d. Diskussion einer möglichen Struktur von $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$	49
4. Das 9-Manganpentacarbonyl-borafluoren	52
5. Die Reaktion von Dibutylborchlorid mit Natrium- pentacarbonylmanganat(-I)	53
6. Das Phenylbor-bis(manganpentacarbonyl)	54
7. Versuche zur Darstellung von $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$, $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$	55
8. Das Natriumpentacarbonylmanganyl-triphenyl-borat	56
III. <u>Synthese und Reaktivität von Bor-Mangantetracarbonyl- triphenylphosphin-Verbindungen</u>	57
1. Das Bis(dimethylamino)-bor-mangantetracarbonyl- triphenylphosphin	57
a. Darstellung	58
b. Physikalische Eigenschaften	58

	Seite
c. Chemische Eigenschaften	59
aa. Reaktion mit Brom	59
bb. Reaktion mit Chlorwasserstoff	60
cc. Thermische Zersetzung	60
2. Diphenylbor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin	61
a. Darstellung	61
b. Eigenschaften und Struktur	61
3. Das 9-Mangantetracarbonyl-triphenylphosphin-borafluoren	62
4. Das Dibutylbor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin	63
5. Das Diäthylaminobor-bis(mangantetracarbonyl-triphenylphosphin)	63
6. Das Dichlorbor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin	64
a. Darstellung	64
b. Physikalische Eigenschaften	65
c. Chemische Eigenschaften	65
aa. Reaktion mit Lithiumboranat und Lithiumhydrid	66
bb. Reaktion mit Natriummethylat	66
cc. Reaktion mit Dimethylamin	67
7. Das Monochlorbor-bis(mangantetracarbonyl-triphenylphosphin)	67
a. Darstellung	67
b. Physikalische Eigenschaften und Struktur	68
c. Chemische Eigenschaften	68
aa. Allgemeine Eigenschaften	68
bb. Reaktion mit Lithiumboranat	68
8. Zur Frage der Existenz eines Bor-tris(mangantetracarbonyl-triphenylphosphins)	69
9. Darstellung eines $(\text{CO})_3\text{Ni-P}(\text{Ät}_2)\text{-B}(\text{NÄt}_2)\text{-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	69
IV. <u>Diskussion der Ergebnisse</u>	70
V. <u>Zur Existenz von Bor-Eisen-Verbindungen</u>	76
1. Das Diphenylbor-eisen- π -cyclopentadienyl-dicarbonyl	76
2. Das Bis(dimethylamino)-bor-eisen- π -cyclopentadienyl-dicarbonyl	77
3. Das Dichlorbor-eisen- π -cyclopentadienyl-dicarbonyl	77
4. Diskussion der Ergebnisse	78

C. Beschreibung der Versuche	79
I. <u>Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden</u>	79
1. Apparative Hilfsmittel	79
2. Analysenmethoden	79
II. <u>Ausgangspräparate</u>	81
III. <u>"Dibutylborkalium" und seine Reaktionen</u>	87
1. Darstellung	87
Versuch 1: Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung bei Raumtemperatur in Äther	87
Versuch 2: Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Verhältnis 1 : 2 in sied. Äther	88
2. Versuche zum Reaktionsmechanismus der " Bu_2BK "-Bildung ..	89
Versuch 3: Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Darstellung von Bu_2BK	89
Versuch 4: Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Verhältnis 1 : 1	90
Versuch 5: Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Unterschluß	91
Versuch 6: Umsetzung von Tetrabutylborsäure $\text{Bu}_4\text{B}_2\text{H}_2$ mit K/Na-Legierung	91
Versuch 7: Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung in Gegenwart von Hexen-1	92
Versuch 8: Deuterolyse des Zwischenproduktes bei der Dehalogenierung von Bu_2BCl und von Bu_2BK ..	93
Versuch 9: Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Verhältnis 1 : 2 in abs. Benzol bei ca. 50° ..	94
Versuch 10: Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Verhältnis 1 : 2 in abs. Pentan	95
3. Reaktionen des "Dibutylborkaliums"	95
Versuch 11: Umsetzung von Bu_2BK mit Bu_2BCl	95
Versuch 12: Umsetzung von Bu_2BK mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$	96
Versuch 13: Umsetzung von Bu_2BK mit ätherischer HCl im Verhältnis 1 : 1	97
Versuch 14: Umsetzung von Bu_2BK mit ätherischer HCl im Verhältnis 1 : 2	98
Versuch 15: Untersuchung eines Destillationsrückstandes $(\text{B}_x\text{Propy})_n$	99
Versuch 16: Darstellung von $\text{B}_3\text{Bu}_2(\text{NMe}_2)_3$	99

Versuch 17: Umsetzung von Bu_2BK mit $\text{ClCOO}\ddot{\text{A}}\text{t}$	100
Versuch 18: Umsetzung von Bu_2BCl mit Propionsäure	102
Versuch 19: Umsetzung von Bu_2BK mit ClCOCH_3	102
Versuch 20: Umsetzung von Bu_2BK mit ClCOPh	103
Versuch 21: Umsetzung von Bu_2BK mit BPh_3 im Verhältnis 1 : 1	103
Versuch 22: Umsetzung von Bu_2BK mit gasförmigem Diboran	104
Versuch 23: Umsetzung von Bu_2BK mit Decaboran	105
Versuch 24: Umsetzung von Bu_2BK mit CO_2	106
Versuch 25: Umsetzung von Bu_2BK mit CS_2	107
Versuch 26: Umsetzung von Bu_2BK mit Schwefel	107
Versuch 27: Umsetzung von Bu_2BK mit gasf. NH_3	108
Versuch 28: Umsetzung von Bu_2BK mit gasf. Dimethylamin. .	108

IV. Synthese und Reaktionen von Bor-Mangan-Verbindungen 108

Versuch 29: Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$	108
Versuch 30: Versuch zur Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ im Einschlußrohr	110
Versuch 31: Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit Br_2	110
Versuch 32: Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit HCl	111
Versuch 33: Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit Wasserstoff	112
Versuch 34: Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit Schwefel .	113
Versuch 35: Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit fl. SO_2 . .	113
Versuch 36: Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit PPh_3 . . .	114
Versuch 37: Thermische Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$.	114
Versuch 38: Darstellung von $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B-Mn}(\text{CO})_5$	115
Versuch 39: Darstellung von $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$	115
Versuch 40: Umsetzung von $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ mit Chlorwasserstoff	116
Versuch 41: Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$. .	117
Versuch 42: Umsetzung von Ph_2BCl mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$	117
Versuch 43: Umsetzung von $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$ mit Aminoäthanol . . .	118
Versuch 44: Darstellung von 9-Manganpentacarbonyl- borafluoren	119
Versuch 45: Umsetzung von Bu_2BCl mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$	119

Versuch 46: Umsetzung von Bu_3B mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ im Einschlußrohr	120
Versuch 47: Darstellung von $\text{PhB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$	121
Versuch 48: Umsetzung von BCl_3 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ im Verhältnis 1 : 1	121
Versuch 49: Umsetzung von BCl_3 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ im Verhältnis 1 : 2	121
Versuch 50: Umsetzung von BCl_3 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ im Verhältnis 1 : 3	122
Versuch 51: Umsetzung von $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ mit BPh_3	123
Versuch 52: Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	123
Versuch 53: Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit Br_2	124
Versuch 54: Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit HCl in Äther	125
Versuch 55: Thermische Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	125
Versuch 56: Darstellung von $\text{Ph}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	126
Versuch 57: Darstellung von 9-Mangantetracarbonyl- triphenylphosphin-borafluoren	127
Versuch 58: Darstellung von $\text{Bu}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	127
Versuch 59: Darstellung von $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$	128
Versuch 60: Darstellung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	129
Versuch 61: Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit LiBH_4	129
Versuch 62: Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit LiH	130
Versuch 63: Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit NaOMe	130
Versuch 64: Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit Me_2NH	131
Versuch 65: Darstellung von $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$	131
Versuch 66: Umsetzung von $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ mit LiBH_4	132
Versuch 67: Versuch zur Darstellung von $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_3$	133
Versuch 68: Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $\text{Ät}_2\text{P}-\text{B}(\text{NÄt}_2)\text{Cl}$	133
Versuch 69: Darstellung von $(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{P}(\text{Ät}_2)-\text{B}(\text{NÄt}_2)-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	134

V. Synthese von Bor-Eisen-Verbindungen 135

Versuch 70: Darstellung von $\text{Ph}_2\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ 135

Versuch 71: Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ 135

Versuch 72: Darstellung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ 136

D. Zusammenfassung 139

E. Literaturverzeichnis 143

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Das Boratom verfügt bekanntlich über drei Valenzelektronen und vier Valenzorbitale. In seinen Verbindungen vom Typ BX_3 wird deshalb ein Elektronensextett erreicht. Die Liganden X sind trigonal-planar um das Boratom angeordnet. Der Übergang dieser Konfiguration in eine tetraedrische ist energetisch bevorzugt; er wird erreicht, wenn die LEWIS-Säure BX_3 mit einer geeigneten LEWIS-Base in Reaktion tritt, d.h. wenn das Elektronensextett des Boratoms zum Oktett durch ein freies Elektronenpaar der LEWIS-Base aufgefüllt wird. Hierbei wird das vierte Valenzorbital des Boratoms zum Aufbau der Verbindung mit herangezogen; der Elektronenmangel ist behoben:

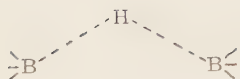


Monomere Verbindungen vom BX_3 -Typ sind im allgemeinen nur dann stabil, wenn X über freie Elektronenpaare verfügt. Das unbeanspruchte p_z -Orbital des trigonal-planaren Boratoms kann mit p_z -Orbitalen der Liganden unter Ausbildung einer π -Bindung in Wechselwirkung treten:



Die Mesomeriestabilisierung von BX_3 ($\text{X} = \text{NMe}_2, \text{OMe}, \text{F}$) ist hinreichend gesichert. Durch die "Rückbindung" von Elektronenpaaren des Liganden X erhöht sich die Bindungsordnung der B-X-Bindung.

Verfügt X jedoch über kein freies Elektronenpaar ($\text{X} = \text{H}$) oder herrscht am Atom X selbst Elektronenmangel, dann sind einfache Verbindungen vom Typ BX_3 nicht mehr existenzfähig. Durch Di- oder Polymerisation erreichen derartige Verbindungen über sogenannte Mehrzentrenbindungen einen stabilen Zustand. Die Strukturen der Borwasserstoffe, der Metallboride und des elementaren Bors werden mit diesem Bindungskonzept gedeutet. Die folgenden Typen von "Dreizentrenbindungen", die durch Überlappung von drei Atomorbitalen zu einem bindenden Molekülorbital resultieren, das mit einem Elektronenpaar besetzt ist, sind anschaulich wiederzugeben:



BHB-
Dreizentrenbindung



offene BBB-
Dreizentrenbindung



geschlossene BBB-
Dreizentrenbindung

Als typisches Merkmal des Vorliegens einer Mehrzentrenbindung ist die Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom anzusehen. Durch diese Bindung wird auch das vierte Atomorbital des Boratoms bindungsmäßig beansprucht.

Obgleich im Laufe der in den letzten 10 Jahren geradezu explosionsartigen Entwicklung der Borchemie viele neuartige Verbindungstypen entdeckt wurden, es sei hier an die Carborane, die höheren Borwasserstoffe, die Metallboride und die Vielfalt der borhaltigen Heterocyclen erinnert, so wurden den möglichen Verbindungen des Bors mit anderen Elektronenmangelatomen bzw. -gruppen keine Beachtung geschenkt, obgleich man hier neue Erkenntnisse zur Theorie der Mehrzentrenbindung erwarten darf. Es wären dies z.B. Kombinationen des Bors (als B, XB oder X_2B) mit den Elementen (oder diese Elemente enthaltende Gruppen) Li, Be, Al, Ga, In, d.h. mit elektropositiven Elementen, allgemeiner gesagt mit Metallen, wobei man auch die Elemente der Übergangsmetalle mit einbeziehen kann, da auch sie, wie die eben aufgeführten, über mehr Valenzorbitale als Valenzelektronen verfügen. Dies gilt im besonderen für die d^1 - d^5 -Elemente ¹⁾). In der Literatur sind nur wenige Beispiele von einfachen, niedermolekularen Bor-Metall-Verbindungen bekannt.

Das altbekannte Natrium-triphenylboran $NaBPh_3$ ^{1 + 1)} ist wegen seines Diamagnetismus ² als Dimeres $(Ph_3B-BPh_3)Na_2$ formuliert worden und enthält danach keine Metall-Bor-Bindung. Neuere Untersuchungen von R.KÖSTER ³ weisen darauf hin, daß es sich bei dem Produkt $NaBPh_3$ um ein Substanzgemisch handelt. Beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen muß man das Problem der Existenz und der Natur der Alkalimetalladdukte an die Bortriaryle als ungelöst erachten ^{4,5}.

¹⁾ Von den hochmolekularen, z.T. legierungsartigen Metallboriden soll hier nicht die Rede sein.

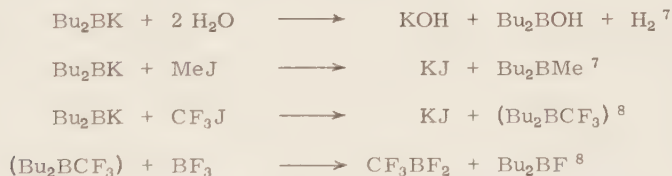
¹⁺⁾ Abkürzungen s. Zusammenstellung S. 137.

Noch sehr wenig untersucht und in seiner Struktur ungeklärt ist die von A.B. BURG und G.W.CAMPBELL ⁶ entdeckte Verbindung Na_2HBMe_2 . Die Frage, ob hier B-Na-Bindungen vorliegen oder ob es sich etwa um eine salzartige Verbindung $\text{Na}_2(\text{HBMe}_2)$ mit einem freien Elektronenpaar am B-Atom handelt, kann erst durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Präparativ ist diese Verbindung schwer zugänglich, was sich für ein intensiveres Studium als hinderlich erweisen dürfte.

Als letzte in der Literatur beschriebene Verbindung mit einer möglichen Alkalimetall-Bor-Bindung ist das Dibutylborkalium zu erwähnen, das R.W. AUTEN und Ch.A.KRAUS ⁷ bei der Reduktion von Dibutylborchlorid mit flüssiger K/Na-Legierung in Diäthyläther erhielten:



Die von den Entdeckern dieses Reagens angeführten Reaktionen (mit H_2O , HCl , MeJ , Bu_2BCl) sind mit der Annahme einer Bor-Kalium-Bindung verträglich. Das Dibutylborkalium kann somit als Boranalogon den Organokalium-Verbindungen zur Seite gestellt werden, wie die folgenden Reaktionen zeigen:



Vergleicht man diese spärlichen Ergebnisse und Kenntnisse mit ähnlichen Alkalimetallverbindungen der Elemente der IV, V und VI Hauptgruppe, so fällt zunächst auf, daß man über die Darstellung und Reaktionen zwar recht gut unterrichtet ist, wobei unsere Kenntnisse mit Abnahme der Gruppenzahl geringer werden, jedoch über die Natur der Bindung des Alkalimetalls an das betreffende Element und über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lösungen dieser Metallverbindungen noch keine sicheren Aussagen machen kann.

Dem Dibutylborkalium am ähnlichsten sollten entsprechende Alkalimetallverbindungen der IV. Hauptgruppe sein, da z.B. die Triorganylsilylalkali-

metall-Verbindung R_3SiMe über kein freies Elektronenpaar, wohl aber über unbesetzte d-Orbitale verfügt ⁹). Man muß deshalb eine Stabilisierungsmöglichkeit derartiger Verbindungen über Mehrzentrenbindungen ebenso in den Bereich der Betrachtung einbeziehen wie bei der Verbindung Bu_2BK . Dies gilt insbesondere für die Li-Verbindungen, denn wie die Strukturuntersuchungen an Li-Organen lehren ⁹, sind diese Verbindungen typische Vertreter der "electron deficient molecules" ¹⁰.

Die eingehenden Untersuchungen von H.GILMAN und Mitarbeitern ¹¹ über die Triphenylsilylalkalimetall-Verbindungen sowie von E.WIBERG und Mitarbeitern ¹² über diese Verbindungsklasse und das Bis(trimethylsilyl)-quecksilber erlauben nun den Schluß, daß in der zuletzt genannten Verbindung kovalente Hg-Si-Bindungen vorliegen. Es ist darüber hinaus die bisher einzige stabile Trimethylsilylmetall-Verbindung. Die Darstellung entsprechender Alkalimetallverbindungen gelang bislang noch nicht ⁺⁺).

In jüngster Zeit sind auch Alkalimetallsilyle $MeSiH_3$ ¹⁵, -germyle $MeGeH_3$ ¹⁶ und -stannyle $MeSnH_3$ ¹⁷ dargestellt worden, deren Struktur jedoch noch unbekannt ist, so daß über die Art der Bindung $Me-Si$, $Me-Ge$ und $Me-Sn$ nur Spekulationen möglich sind.

So interessant die neueren Untersuchungen an diesen Metallverbindungen der IV. Hauptgruppe vom präparativen Standpunkt aus auch sind, so unbefriedigend sind noch alle Erklärungen über ihr reaktives Verhalten. Als Hauptursache dafür ist die mangelnde Kenntnis der Struktur dieser Verbindungen und damit die Bindungsfrage anzusehen.

Dasselbe gilt in noch stärkerem Maße für die Borylmetallverbindungen, wobei nicht nur hinzukommt, daß die bisher beschriebenen Verbindungen noch ungenügend charakterisiert sind, ja eventuell sogar eine ganz andere Struktur besitzen als bisher angenommen, sondern auch präparativ ein nahezu noch unerforschtes Gebiet der Borchemie darstellen.

⁹) In Verbindungen vom Typ $MePR_2$, Me_2PR , $MeSbR_2$, $MeSR$ etc. besitzen die "Zentralatome" freie Elektronenpaare, so daß z.B. eine Dimerisierung über Kationenbrücken, d.h. durch Koordination des Anions an das Kation, möglich ist (z.B. im Sinne von $Me(R_2P \cdots Me-PR_2)$).

⁺⁺) Verbindungen vom Typ Me_3ENa und Me_2ENa_2 sowie $NaHEMe_2$ sind bisher nur für $E = Sn$ bekannt ¹³; einige Äthylverbindungen auch bei $E = Ge$ ¹⁴.

Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, diese Lücke etwas einzuengen. Durch die experimentelle Bearbeitung des Gebietes sollte zunächst die Existenz von Dibutylborkalium durch weitere Versuche gesichert werden. Aus dem Verhalten seiner Lösungen in Äther und seinen Reaktionen sollten Anhaltspunkte über die Natur und Struktur dieser Verbindung gewonnen werden. Darüber hinaus zielten die Untersuchungen aber auch darauf ab, den Kreis der bekannten Bor-Metallverbindungen zu erweitern - dies gelang in der Tat durch Isolierung einer Reihe von Bor-Mangan- und Bor-Eisen-Verbindungen - um durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden Einblick in die Bor-Metall-Bindung und erste Erkenntnisse über die elektronischen Voraussetzungen zur Stabilisierung dieser Bindung zu erhalten.

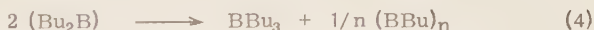
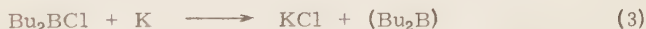
B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Zur Frage der Existenz eines Dibutylborkaliums Bu₂BK

Die Dehalogenierung von Borchloriden X₂BCl mit flüssiger Kalium-Natrium-Legierung ¹⁸, mit feindispersiertem Na-Metall ¹⁹ oder mit Natriumamalgam ²⁰ kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln vorgenommen werden. Aber nur dann sind, nach



Diborverbindungen isolierbar, wenn X eine elektronenspendende Gruppe, z.B. NR₂ oder OR darstellt. Selbst für den Fall für X = OR ^{18, 21, 22} wird die Disproportionierung der zunächst nach (2) gebildeten Dibor-Verbindung zur beherrschenden Reaktion, so daß die Ausbeute an Dibor-Verbindung nur mehr gering ist. Nach WIBERG und RUSCHMANN ²⁰ läßt sich Dimethylborbromid mit Natriumamalgam nicht im Sinne der Gl. (2) (X = Me) zu einem Tetramethyldibor B₂Me₄ reduzieren. Als flüchtiges, isolierbares Produkt wurde Trimethylbor erhalten. Hingegen scheint bei der Dehalogenierung von Dibutylborchlorid mit flüssiger K/Na-Legierung in Diäthyläther nach AUTEN und KRAUS ⁷ ein Tetra-butyldibor (Dibutylbor) zu entstehen, das bei der destillativen Aufarbeitung in Tributylboran BBut₃ und glasiges Polybutylbor (BBut)_n zerfällt. Das Zwischenprodukt "Bu₂B" vermag sich in Äther mit weiterem Alkalimetall zu Dibutylborkalium umzusetzen ⁷:



Es ist möglich, daß der Unterschied im Verhalten von Me₂BBr und Bu₂BCl bei der Enthalogenerierung sowohl eine Funktion des Reduktionsmittels als auch des Lösungsmittels ist. Eine Überprüfung der Ergebnisse erschien daher zweckmäßig.

1. Darstellung von Dibutylborkalium

Das erneute Studium der Reaktion von Dibutylborchlorid mit K/Na-Legierung sollte Auskunft über die bei der Bildung von Dibutylborkalium nach Gl. (5) auftretenden Zwischenstufen bzw. Zwischenprodukte der Reaktion geben, um die

Bedingungen für die optimal möglichen Ausbeuten an dieser Verbindung zu ermitteln. Darüber hinaus interessierte vor allem der Lösungsmittleinfluß auf die Reduktionsreaktion.

a. Reduktion von Dibutylborchlorid mit K/Na-Legierung in Äther

aa. Die Gesamtreaktion

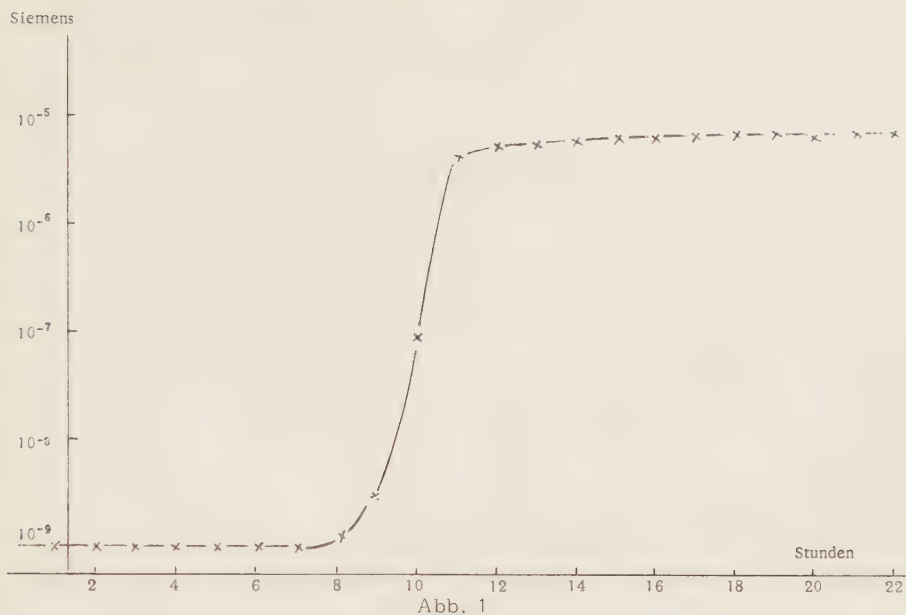
In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von AUTEN und KRAUS ⁷ vollzieht sich die Reduktion von Dibutylborchlorid in Äther durch flüssige K/Na-Legierung in zwei deutlich getrennten Reaktionsschritten: die erste Stufe (Gl. 3) verläuft exotherm unter Bildung von violetterm KCl^+ und einer farblosen, ätherlöslichen Borverbindung ($Bu_4B_2^?$). In der 2. Stufe entsteht ohne erkennbare Wärmetönung langsam ein K-haltiges, ätherlösliches Produkt, das Dibutylborkalium. Nach eintägiger Reaktion bei Raumtemperatur betrug das Verhältnis K : B in der gelb gefärbten Lösung nur 0.32 : 1 (Versuch 1) ⁺⁺).

Hält man das Reaktionsgemisch nach Abklingen des ersten, exothermen Schrittes jedoch bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels, so färbt sich die Lösung rotbraun. Nach 22-28 Stunden erreicht man ein konstantes K : B-Verhältnis in der sehr hydrolyse- und oxydationsempfindlichen Lösung (Versuch 2). Bei zahlreichen Versuchen wurde das Verhältnis K : B = 0.75 : 1.0 nie überschritten. Danach ist also die Ausbeute an Dibutylborkalium nie größer als 75 % bezogen auf die in Lösung verbliebene Bormenge. Die restlichen 25 % des Bors liegen in einer Form vor, die offensichtlich nicht in der Lage ist, mit der im Überschuß vorhandenen Alkalimetall-Legierung zu reagieren.

Besser als durch laufende Bestimmung der K/B-Verhältnisse in der Lösung kann die Bu_2BK -Bildung durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt werden (vgl. Abb. 1).

⁺) Das Alkalihalogenid ist durch das überschüssige Metall violettblau bis schwarzviolett gefärbt.

⁺⁺) AUTEN und KRAUS fanden nach achttägiger Reaktion bei Raumtemperatur maximal 0.67 K : 1.0 B; meist betrug das Verhältnis 0.6 : 1.0.



Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei der Bu_2BK -Darstellung

Danach steigt diese nach etwa 8 Stunden sprunghaft an, d.h. zu jenem Zeitpunkt, an dem die Lösung halogenfrei geworden ist. Schließlich nähert sich die elektrische Leitfähigkeit asymptotisch einem Grenzwert. Während der Reaktion ändert sie sich um 4 Zehnerpotenzen, d.h. das Dibutylborkalium ist zumindest teilweise in Ionen dissoziiert (Versuch 3).

Danach besteht die bei der Dehalogenierung von Dibutylborchlorid anfallende Lösung mindestens aus zwei Komponenten, dem "Dibutylborkalium" und einem "Alkylpolybor". Da eine Trennung der in der Ätherlösung vorliegenden Produkte nicht gelang, ist es zunächst sinnvoll, die beiden mutmaßlichen Komponenten der Lösung in Anführungsstriche zu setzen, um so den noch nicht bewiesenen Charakter der Verbindung herauszustellen +).

+) Der "Dibutylborkalium-Gehalt" der Lösung kann ebenso wie der "Alkylpolybor"-Anteil aus verschiedenen Verbindungen bestehen, z.B. $(\text{Bu}_2\text{B}-\text{BBu}_2)\text{K}_2$, $(\text{Bu}_3\text{B}-\text{BBu}_2)\text{K}$, $\text{Bu}_2\text{B}-\text{BBuK}$ etc., alle in solvatisierter Form.

Bei Luftzutritt schlägt die Farbe der Ätherlösung von braunrot nach gelb um. Das K:B-Verhältnis ändert sich jedoch nicht. Durch Feuchtigkeit tritt rasche Entfärbung der Lösung unter Gasentwicklung (H_2) ein. Der K-Gehalt der Lösung ist dann als KOH titrierbar.

bb. Die Zwischenprodukte der Reduktion

α. Ist Tetrabutylbor ein Zwischenprodukt?

Es wurde oben erwähnt, daß der erste Reaktionsschritt exotherm verläuft, was wahrscheinlich eine Folge der großen Bildungsenergie von KCl ist. Er entspricht der Reaktion nach Gl. (3). Es ist wenig wahrscheinlich, daß freies Dibutylbor, ein Radikal, in der Lösung verbleibt. Dieses wird sich vielmehr z.B. unter Bildung von Tetrabutylbor Bu_4B_2 oder aber auch anderweitig stabilisieren.

Zieht man von einer dehalogenierten Bu_2BCl -Lösung, die man gemäß Gl (3) darstellen kann, das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur ab, so entspricht die Rohausbeute an " Bu_2B " nahezu der Theorie. Der Borgehalt des Rohproduktes, die Abwesenheit von B-H-Banden im IR-Spektrum und das Molekulargewicht der Substanz (246.5; ber. 250.2) legen nahe, daß die Flüssigkeit im wesentlichen aus Tetrabutylbor besteht, so daß man den 1.Reaktionsschritt formulieren könnte:

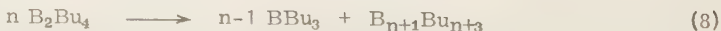


Wie alle Subverbindungen des Bors reduziert dieses Rohprodukt $AgNO_3$ zu Ag und entfärbt $KMnO_4$ -Lösung. Die alkalische Hydrolyse erbrachte die nach



berechnete Menge Wasserstoff (Versuch 4).

Diese Werte sind für ein Bu_4B_2 jedoch nicht beweisend, da ein Gemisch der Disproportionierungsprodukte



dieselben Ergebnisse liefern würde. NMR-spektroskopisch ließe sich die Frage nach der Einheitlichkeit des Produktes relativ leicht entscheiden. Die klassischen Trennverfahren, wie fraktionierte Kristallisation, Destillation, Ausnutzung von Löslichkeitsunterschieden und auch die Chromatographie versagten.

Bei der Destillation fällt als flüchtiges Produkt in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von AUTEN und KRAUS⁷ Tributylboran an. Borgehalt und Molekulargewicht des öligen Destillationsrückstandes entsprechen einer mittleren Zusammensetzung B_6Bu_8 (Versuch 4). Das von den Autoren beschriebene "glasige $(BBu)_x$ " wird offensichtlich erst bei genügend langer Destillationsdauer und genügend hoher Ölbadtemperatur gebildet. Bei Temperaturen um 200° beginnen Olefinabsaltungen und Ringschlußreaktionen, außerdem bilden sich B-ständige Methylgruppen bei höheren Triorganylboranen²³. Deshalb sind derartige Destillationsbedingungen tunlichst zu vermeiden.

β . Tetrabutylidiboran als Zwischenprodukt

Unterbricht man die Dehalogenierung von Bu_2BCl vor Beendigung der 1. Stufe (Gl. 3), so läßt sich aus der Lösung neben unumgesetztem Bu_2BCl Tetrabutylidiboran $Bu_4B_2H_2$ in 6proz. Ausbeute isolieren (Versuch 5). Bei völliger Halogenfreiheit der Lösung ist diese Verbindung aus dem flüssigen Reaktionsprodukt weder abzutrennen (s.o.), noch IR-spektroskopisch nachzuweisen.

Die Bildung und das Abreagieren von Tetrabutylidiboran während der Reduktion ist IR-spektroskopisch gut zu verfolgen, denn Dibutylborchlorid und Tributylboran zeigen nur Absorptionen im Bereich der γ , δ und ρ - CH_2 -Schwingungen, nicht jedoch im Bereich der B-H- und B-H-B-Absorption ($2500-2200\text{ cm}^{-1}$, $1600-1520\text{ cm}^{-1}$). Tetrabutylidiboran zeichnet sich durch eine intensive B-H-B-Absorptionsbande bei 1560 cm^{-1} aus (Abb. 2).

Die IR-Spektren der Abb. 3 zeigen, daß nach 1stdg. Reaktionsdauer noch sehr wenig $Bu_4B_2H_2$ in der Lösung vorliegt. Nach drei Stunden ist die Intensität der Bande bei 1560 cm^{-1} schon beträchtlich; nach 5stdg. Reaktion liegt keine Verbindung mit B-H-B-Bande mehr vor.

Die breite Bande mit einem Maximum bei 1940 cm^{-1} deutet vielleicht auf eine B-H-Bindung in einem Komplex-Anion hin und zwar vom Typ $B-H \cdots me$. Die Lösung enthielt nach dieser Zeit bereits geringe Mengen Alkalimetall.

Daß in der Tat auch im Rohprodukt " Bu_2B " (s.o.) Substanzen mit B-H-Bindungen enthalten sein müssen, obgleich diese IR-spektroskopisch nicht nachzuweisen sind oder sich zumindest leicht bilden können, zeigt die Beobachtung. Mischt man nämlich zum Produkt " Bu_2B " (Abb. 4) etwas Dibutylborchlorid zu, so findet sich im IR-Spektrum wieder die B-H-B-Bande bei 1560 cm^{-1} (Abb. 5).

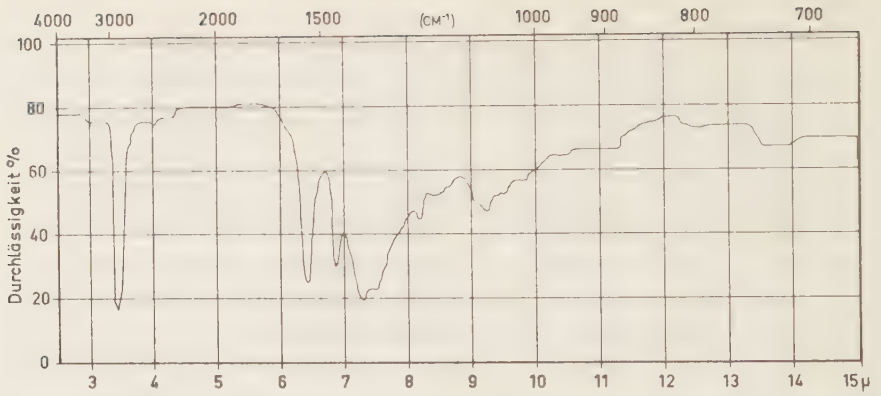


Abb. 2 IR-Spektrum des Tetrabutylborans

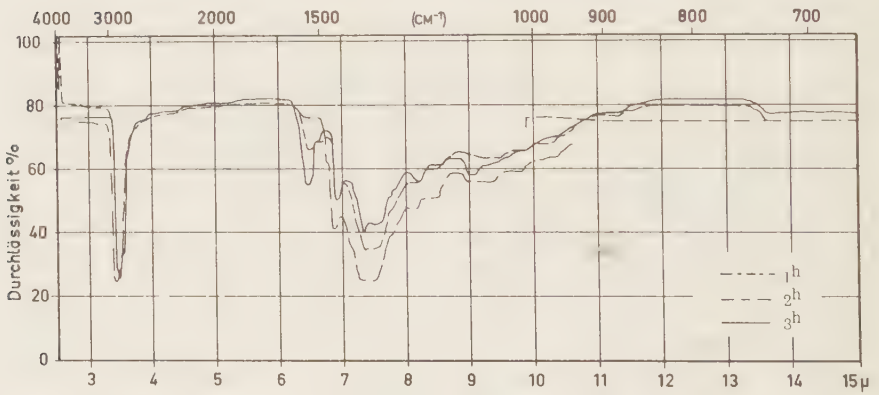


Abb. 3a

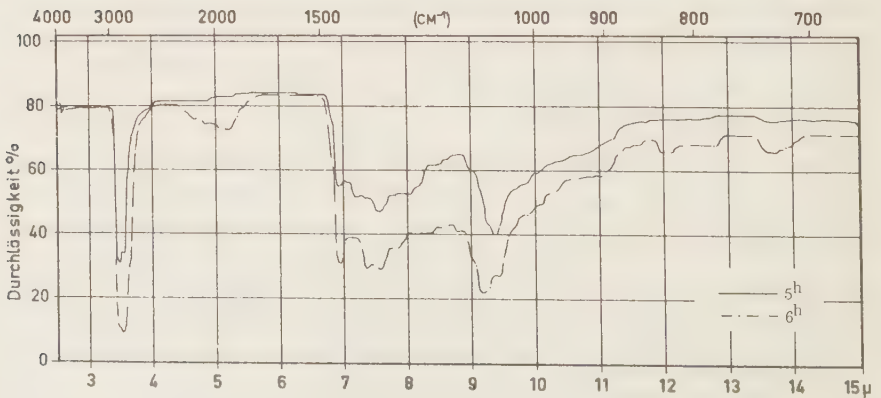


Abb. 3b IR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufes der Enthalogenierung von Bu_2BCl

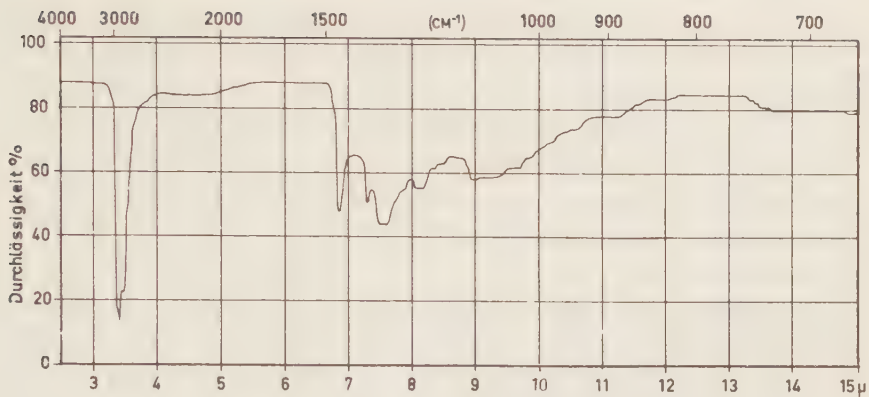


Abb. 4 IR-Spektrum des $\text{Bu}_2\text{B}''$

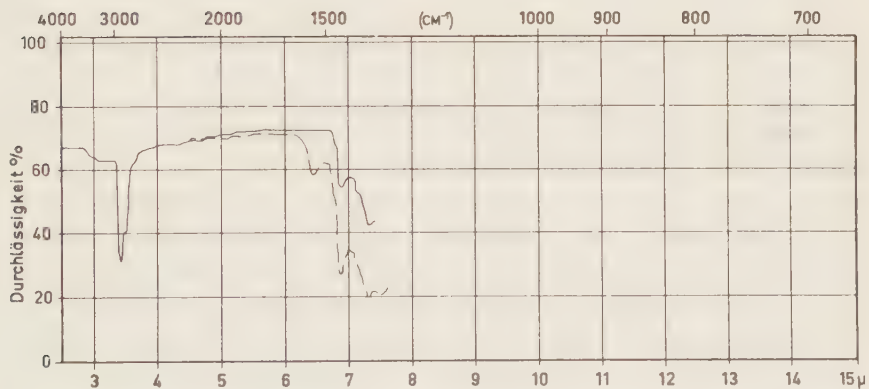
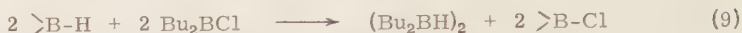


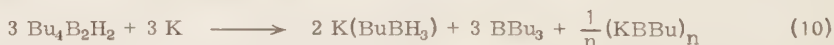
Abb. 5 IR-Spektrum von Bu_2BCl (—) und einem Gemisch von Bu_2BCl und $\text{Bu}_2\text{B}''$ (---)

Dies kann auf folgende Austauschreaktion zurückzuführen sein:



Die präparativ mit 6 % gefundene Tetrabutylidiboran-Ausbeute ist kein Maß für die tatsächlich während der Reaktion gebildeten Mengen dieses Produktes. Da es bei der weiteren Reaktion dem Gemisch entzogen wird, interessierte die Frage, wie es sich gegenüber der Alkalimetall-Legierung unter den Versuchsbedingungen der "Bu₂BK"-Darstellung verhält.

Die langsame Reaktion führt in Äther unter Rückflußbedingungen zu einer rotbraunen Lösung, ebenso wie bei der Darstellung von "Bu₂BK", die jedoch nach 22 Std. erst ein K:B-Verhältnis von 0.25:1.0 aufweist. Die Lösung entfärbt sich rasch beim Stehenlassen. Der bei der Reaktion entstandene farblose Niederschlag von Kalium-butylboranat K(BuBH₃) enthält 89.6 % d.Th. des eingesetzten Hydridwasserstoffes. Die Menge der isolierten "Butylborverbindung" betrug 90 % d.Th., das zu 89.7 % aus BBu₃ bestand. Diese Ergebnisse werden idealisiert durch die Reaktionsgleichung



wiedergegeben (Versuch 6). Es sei darauf hingewiesen, daß die Formulierung des ätherlöslichen, kaliumhaltigen Produktes als (KBBu)_n nur aus der Stoffbilanz folgt. Daraus kann man schließen, daß ein derartiges Produkt auch bei der Reduktion von Bu₂BCl auftreten kann, da Bu₄B₂H₂ eindeutig als Zwischenprodukt dieser Reaktion nachweisbar und isolierbar ist.

Fängt man Bu₄B₂H₂ im Reaktionsgemisch jedoch ab, dann sollte man erwarten, daß sich "Bu₂BK" in einer eindeutigeren Reaktion bildet, da nun z.B. die Nebenreaktion nach Gl. (10) fortfällt. Da Tetrabutylidiboran als Hydroborierungsmittel dienen kann²⁴, sollte es durch ein Olefin abgefangen werden. Unter schonenden Bedingungen reagieren weder einfache Olefine, z.B. Hexen-1, noch Trialkylborane mit Alkalimetall, die Hydroborierung in polaren Lösungsmitteln erfolgt jedoch rasch im Gegensatz zur langsamen Reaktion von Tetrabutylidiboran mit K/Na-Legierung.

Reduziert man Bu₂BCl unter den Bedingungen des Versuches 2 in Gegenwart einer äquimolaren Menge Hexen-1, so enthält die Lösung nach 8stdg. Reaktion je Boratom 0.45 K-Atome. Da sich aus der nahezu schwarzen Lösung in 45.2proz Ausbeute Dibutylhexylboran isolieren läßt, folgt für den nicht destillierbaren

Rückstand ein K:B-Verhältnis von 0.82:1.0, d.h. $K_{0.8}(BBu_2)$, was dem für die Zusammensetzung von "Bu₂BK" zu erwartenden schon recht nahe kommt. Allerdings darf man aus diesem Ergebnis noch nicht schließen, daß die Butylgruppen völlig unverändert vorliegen (Versuch 7). Aber der Versuch zeigt, daß mindestens 45 % des Dibutylborchlorides während der Reaktion in das Hydrid Bu₄B₂H₂ übergehen, das gemäß

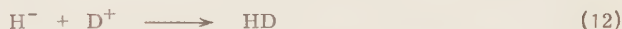


Hexen-1 hydroboriert [†]).

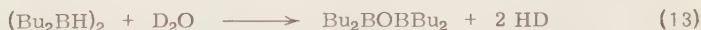
Als weiteren Beweis für hydridhaltige Zwischenprodukte bei der Reaktion nach Gl. (1), ist das Ergebnis der Deuterolyse eines partiell reduzierten Bu₂BCl zu werten. Die Hydrolyse einer Lösung, die ein B:Cl-Verhältnis von 1.0:0.45 aufwies, lieferte bei der Umsetzung mit D₂O ein durch flüssigen Stickstoff nicht mehr kondensierbares Gas, dessen Zusammensetzung massenspektroskopisch zu

1.7 % D₂, 94.3 % HD, 2.8 % H₂ und 1.2 % Luft

bestimmt wurde (Versuch 8). Danach muß die Hauptmenge des Gases von einer Reaktion



herrühren. Im Lichte der übrigen Ergebnisse folgt, daß DH von einer Reaktion



stammt. Der geringe D₂-Gehalt des Gases deutet darauf hin, daß nur ein geringer Teil von B-B-Bindungen enthaltenden Substanzen mit D₂O abreagiert hat. Der H₂-Gehalt des Gases ist entweder auf H-D-Austauschreaktionen oder einen H₂O-Gehalt im verwendeten D₂O zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen recht komplizierte Verhältnisse bei der Reduktion von Dibutylborchlorid durch K/Na-Legierung auf. Eine eingehende Diskussion findet sich auf S. 29. Es besteht aber wohl kein Zweifel, daß man das ätherlösliche, kaliumhaltige und bisher als "Dibutylborkalium" bezeichnete

[†]) Eine andere Bildungsmöglichkeit für Bu₂BHex wird auf S. 31 diskutiert.

Produkt als ein Produktgemisch aufzufassen hat. Deshalb wird die Ätherlösung im folgenden stets als "Dibutylborkalium, Bu_2BK " bezeichnet.

Durch Untersuchung der chemischen Eigenschaften dieser Lösungen sollte sichergestellt werden, inwieweit man berechtigt ist, das K-haltige Produkt tatsächlich als Bu_2BK zu bezeichnen.

b. Reduktion von Dibutylborchlorid mit K/Na-Legierung in Benzol

Auch in Gegenwart von Benzol wird Dibutylborchlorid exotherm von K/Na-Legierung enthalogeniert (Versuch 9). Das farblose Produkt reagiert jedoch erst bei 50° weiter, wobei bereits in sehr kurzer Zeit die Lösung eine tief braunrote Farbe annimmt, die mit fortschreitender Reaktion bei hoher Konzentration sogar fast schwarz werden kann.

Nach 22 Stdn. betrug in der Lösung das Verhältnis K:B = 0.64:1.0, d.h. es werden Verhältnisse erreicht, wie sie von AUTEN und KRAUS⁷ in Äther bei der Zimmertemperaturreaktion beobachtet wurden. Qualitativ verhalten sich die in Benzol dargestellten Lösungen wie die Ätherlösungen von " Bu_2BK ".

c. Reduktion von Dibutylborchlorid mit K/Na-Legierung in Pentan

Die exotherme Dehalogenierung von Bu_2BCl durch K/Na-Legierung bringt das als Lösungsmittel verwendete Pentan zum Sieden (Versuch 10). Nach 23stdg. Kochen hatte sich die zunächst farblose Lösung noch kaum gefärbt. Die Lösung wies ein K:B-Verhältnis von 0.09 : 1.0 auf.

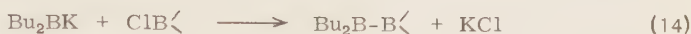
Aus dem Ergebnis folgt, daß die Bildung von "Dibutylborkalium" umso leichter erfolgt, je basischer und polarer das verwendete Lösungsmittel ist. Die eingangs erwähnte Diskrepanz bei der Reduktion von Me_2BBr und Bu_2BCl erklärt sich in einfacher Weise durch einen Lösungsmittelleffekt.

2. Chemische Eigenschaften von "Dibutylborkalium"

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß das in Äther vorliegende und als Dibutylborkalium²⁵ bezeichnete Agens wohl kaum eine einzige Verbindung sein kann. Dabei ist jedoch nicht auszuschließen, daß ein beträchtlicher Teil des kaliumhaltigen Produktes aus Bu_2BK besteht. Das Studium chemischer Reaktionen sollte diese Annahme sicherstellen.

a. Reaktion mit Dibutylborchlorid

Ein Bu_2BK müßte vorzüglich zum Aufbau von Bor-Bor-Bindungen gemäß dem Schema



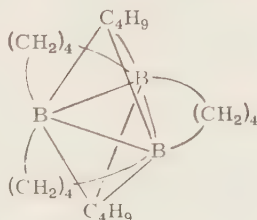
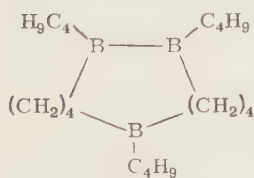
geeignet sein. Entsprechend sollte die Umsetzung mit Dibutylborchlorid ein Tetrabutylidibor liefern:



Ein Produkt dieser Zusammensetzung (auf Grund der B-Analyse) erhielten AUTEN und KRAUS ⁷ in geringer Ausbeute neben Tributylboran und einem nichtflüchtigen Rückstand. Die Hauptreaktion verlief daher gemäß



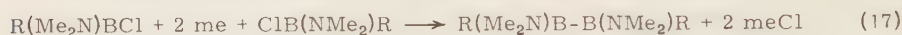
Die eigenen Versuche bestätigten die von AUTEN und KRAUS ⁷ beschriebenen Ergebnisse (Versuche 11a und 11b). Die quantitative KCl-Ausbeute zeigt, daß der gesamte Kaliumgehalt der " Bu_2BK "-Lösung mit dem Bu_2BCl abreagiert. Als flüchtiges Reaktionsprodukt ist bei der Destillation bei 1-2 Torr jedoch nur BBu_3 isolierbar. Die bei diesem Druck erforderliche hohe Destillationstemperatur ist wahrscheinlich die Ursache, daß ein Bu_4B_2 nicht mehr gefaßt werden kann, da es sich als instabile Verbindung unter diesen Bedingungen bereits rasch disproportioniert. Die Ausbeute an BBu_3 entsprach der von der Gl. (16) geforderten. Da aber in der " Bu_2BK "-Lösung ebenfalls BBu_3 und andere Produkte enthalten sind, ist das in Gl. (16) formulierte $(\text{BBu})_n$ wesentlich reicher an Alkylgruppen. So besitzt der in Versuch 11 erhaltene, bei 100°/1 Torr nicht mehr destillierbare Rückstand auf Grund des Bor-Gehaltes, des bei der Hydrolyse entwickelten Wasserstoffs und des Molekulargewichtes in Benzol die Formel $\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ oder $\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Diesen Formeln kann man die Strukturen



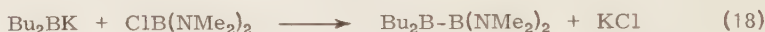
zuordnen. Es ist aber wenig wahrscheinlich, daß der untersuchte Destillationsrückstand einheitlich ist. ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen wären hier von entscheidender Bedeutung.

b. Reaktion mit Bis(dimethylamino)-borchlorid

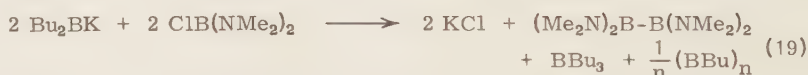
Symmetrische Dialkyldibor-bis(dimethylamide) sind leicht nach



darstellbar ²⁶. Ein unsymmetrisches Dibutyldibor-bis(dimethylamid) könnte bei einer Reaktion gemäß



entstehen. Die beobachtete Reaktion (Versuche 12a und 12b) entspricht aber weitgehend der Gleichung



Der nichtflüchtige Destillationsrückstand entspricht wiederum nicht der von Gl. (19) geforderten Zusammensetzung, da diese Gleichung die Nebenprodukte der " Bu_2BK "-Darstellung nicht berücksichtigt. Dementsprechend beträgt der Borgehalt des Produktes mit 8% etwa die Hälfte des für ein Butylbor (BBu) berechneten. Das Molekulargewicht des hydrolyseempfindlichen Rückstandes betrug 348. Das Produkt enthielt nur Spuren Aminstickstoff.

c. Reaktion mit Chlorwasserstoff

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf "Dibutylborkalium" haben AUTEN und KRAUS ⁷ bereits untersucht. Danach beobachtet man folgende Reaktionen:



Die eigenen Versuche bestätigten diese Gleichungen (Versuche 13 und 14). In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser Versuche jenen von AUTEN und KRAUS ⁷ gegenübergestellt:

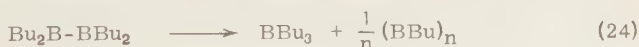
Tabelle 1

"Bu ₂ BK"	HCl	KCl	H ₂	Bu ₂ BCl	BBu ₃	
mMol	mMol	mMol/ %	mMol/ %	mMol/ %	mMol/ %	
6.4	6.4	6.17/96.4	-	-	2/31	Versuch 13
0.96	0.96	-	0.50/104	-	-	"
5.27	5.27	-	2.25/100	-	3.69/70	7
0.96	2.0	-	0.95/99	-	-	Versuch 14
9.6	20.0	9.4/97.8	-	8.7/91	2.75/28.6	"
5.56	11.12	5.72/102.7	5.56/100	4.25/76.5	-	7

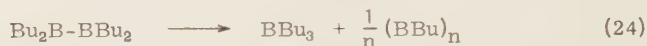
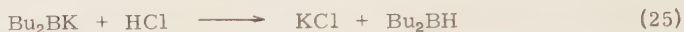
Die eigenen Versuche lieferten, wohl weil sie mit etwas größeren Mengen durchgeführt wurden, bessere Ausbeuten an Bu₂BCl als sie von AUTEN und KRAUS erzielt wurden. Die Reaktion (21) beweist, daß ein beträchtlicher Anteil der K-haltigen Verbindung als Bu₂BK vorliegen muß, da die Bu₂B-Gruppe als Bu₂BCl isolierbar ist.

Bei der Reaktion nach Gl. (21) fanden AUTEN und KRAUS ⁷ für den nichtflüchtigen Rückstand je Mol Bor etwas mehr als 1 Mol H₂ (für 2.91 mMol B 3.07 mMol H₂), was weitgehend mit der Formel (BBu)_n, in der formal einwertiges Bor vorliegt, im Einklang ist. In den eigenen Versuchen (vgl. Versuch 13) wurde einmal neben wenig BBu₃ hauptsächlich Bu₂B-O-BBu₂ isoliert, was wohl die Folge einer Luftoxydation ist, aber gleichzeitig darauf schließen läßt, daß B₂Bu₄ ein Zwischenprodukt der Reaktion (21) darstellt. Der nichtflüchtige Rückstand enthielt jedoch wesentlich weniger Bor als es die Formel (BBu)_n der Gl. (21) fordert. Borgehalt und Molekulargewicht entsprechen vielmehr den bereits auf Seite 17 erwähnten Formeln B₃(C₄H₈)₂(C₄H₉)₃ bzw. B₃(C₄H₈)₃(C₄H₉)₂ oder B₃(C₄H₉)₅. Dies ist auch verständlich, wenn man annimmt, daß B₂Bu₄ ein Zwischenprodukt der Reaktion (21) darstellt, das sich leicht im Sinne der Gl. (8) disproportioniert.

Der von AUTEN und KRAUS vorgeschlagene Bildungsmechanismus von BBu₃ und (BBu)_n gemäß



der in Summe zu Gl. (21) führt, ist, insbesondere was Gl. (22) anbelangt, kritisch zu betrachten. Sie nehmen nämlich an, daß Bu_2BK mit HCl sofort zum Bu_2BCl abreagiere, d.h. es müßte ein Chlorid-Ion am negativen Boratom angreifen, was prinzipiell wegen der Elektronenlücke am Boratom zwar möglich aber doch wenig wahrscheinlich erscheint. Der folgende postulierte Reaktionsverlauf steht mit dem Ergebnis der Reaktion nach Gl. (21) im Einklang:



Gl. (25) entspricht der Erfahrung, daß metallorganische Verbindungen und die Alkalimetall-Verbindungen von Organylsilanen, -germanen, -stannanen usw. stets unter Bildung der entsprechenden Wasserstoffverbindung von protonenaktiven Stoffen angegriffen werden. Die Abspaltung von KH in Gl. (26) findet ihre Parallele in bekannten Reaktionen von Hydriden mit metallorganischen Verbindungen. Möglicherweise bleibt das in Gl. (26) formulierte KH am B_2Bu_4 angelagert. Dann würde das in Gl. (27) formulierte Abreagieren von KH mit HCl am entsprechenden Komplex stattfinden.

Gegen diese Anschauung spricht, daß ein $(\text{Bu}_2\text{BH})_2$ bei den beschriebenen HCl -Reaktionen präparativ nicht nachweisbar war. Dies würde bedeuten, daß die Reaktionen nach (26) und (27) rascher verlaufen als die Reaktion nach Gl. (25). Da bei HCl -Überschuß schließlich Bu_2BCl in vorzüglicher Reaktion anfällt, muß die Disproportionierung von B_2Bu_4 langsamer verlaufen als die Reaktion



oder aber das nach (25) gebildete Bu_2BH reagiert sofort mit HCl ab:



d. Reaktion mit Chlorameisensäureäthylester

Die HCl-Reaktion von "Bu₂BK" deutet auf die Gegenwart unveränderter Bu₂B-Gruppen im "Bu₂BK"-Reagens hin, so daß es zur Einführung dieser Gruppe in die verschiedensten Verbindungen geeignet sein müßte.

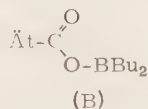
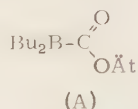
Äquivalente Mengen "Bu₂BK" und Chlorameisensäureäthylester reagieren sofort unter KCl-Abscheidung. Neben beträchtlichen Mengen BBu₃ fällt Carbäthoxy-dibutylboran Bu₂B-COOÄt in ca. 30proz. Ausbeute an (Versuche 17 a und 17 b):



Das IR-Spektrum zeigt die für Ester charakteristische C=O-Valenzschwingung bei 1750 cm⁻¹, d.h. die Carbonylgruppe ist nicht zum Boratom koordiniert (Abb. 6). Die C-O-Valenzschwingung liegt bei 1283 cm⁻¹.

Die esterartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.₅ 60° ist sauerstoffempfindlich wie das Tributylboran. Die chemischen Eigenschaften dieses neuen Verbindungstyps wurden nicht näher untersucht.

Wegen der hohen Affinität des Bors zum Sauerstoff ist neben Struktur (A) für die Verbindung auch das Umlagerungsprodukt (B) zu diskutieren:



Produkte mit der Gruppierung COOBR₂ zeigen jedoch eine stark erniedrigte C=O-Frequenz im IR-Spektrum, da das Sauerstoffatom der C=O-Gruppe zum Boratom koordiniert, was eine Schwächung der C=O-Doppelbindung zur Folge hat. In einer Verbindung vom Typ (A) ist eine intramolekulare Koordinierung der C=O-Gruppe zum Boratom nicht mehr möglich, da die geometrischen Voraussetzungen sehr ungünstig sind.

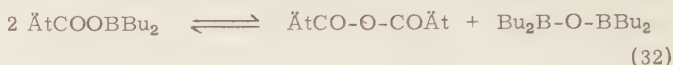
In der Tat unterscheidet sich das nach



darstellbare Propionyl-dibutylboryloxid vom Carbäthoxy-dibutylboran in seinen physikalischen Eigenschaften ganz beträchtlich (Versuch 18).

Die bei 55-60°/1-2 Torr destillierende Verbindung erstarrt bei Zimmertemperatur und ihr IR-Spektrum weist zwei C=O-Banden bei 1620 und 1725 cm⁻¹ auf (Abb. 6 u. 7).

Erstere ist der Verbindung ÄtCOOBu_2 zuzuordnen, die im Gleichgewicht mit Propionsäureanhydrid steht:



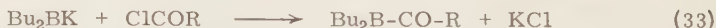
das die C=O-Absorption bei 1725 cm⁻¹ hervorruft. Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von W.G.GERRARD und Mitarbeitern²⁷ an der Verbindung $\text{CH}_3\text{-COOBR}_2$.

Die großen Ausbeuten an Tributylboran sowie von nichtflüchtigem Rückstand bei der Reaktion nach Gl. (30) weisen auf Nebenreaktionen hin. So scheint eine Hydrierung des Chlorameisensäureäthylesters zum Ameisensäureäthylester stattzufinden. Da die Produkte dieser Nebenreaktionen, die zu den recht beträchtlichen BBu_3 -Ausbeuten (bis zu 57 % d.Th.) führen, nicht näher untersucht wurden, ist eine Diskussion, die sich nur auf Annahmen stützen würde, wenig sinnvoll.

e. Reaktionen mit Carbonsäurechloriden

Die Umsetzungen äquivalenter Mengen " Bu_2BK " mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid liefern eine quantitative KCl-Ausbeute.

Die nach



erwarteten Dibutylborylketone fallen für $\text{R} = \text{CH}_3$ in etwa 30proz., für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ in 80proz. Ausbeute als farblose, destillierbare, sauerstoffempfindliche Flüssigkeiten an (Versuche 19 und 20).

Im IR-Spektrum von $\text{Bu}_2\text{B-CO-Ph}$, das in Benzollösung monomer vorliegt, findet sich $\nu\text{-C=O}$ bei 1725 cm⁻¹. Im monomeren $\text{Bu}_2\text{B-CO-CH}_3$ liegt sie hingegen bei 1620 cm⁻¹. Diese Beobachtungen entsprechen den Erwartungen nicht, denn in Ketonen vom Typ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-R}$ liegt die C=O-Absorption normalerweise bei 1680-1700 cm⁻¹, bei gesättigten Ketonen $\text{CH}_3\text{-CO-R}$ bei 1705-1725 cm⁻¹²⁸.

Die hohe Lage der C=O-Bande im $\text{Bu}_2\text{B-CO-Ph}$ könnte auf der Wechselwirkung des C-O- π -Systems mit dem freien Bor- p_z -Orbital beruhen, während

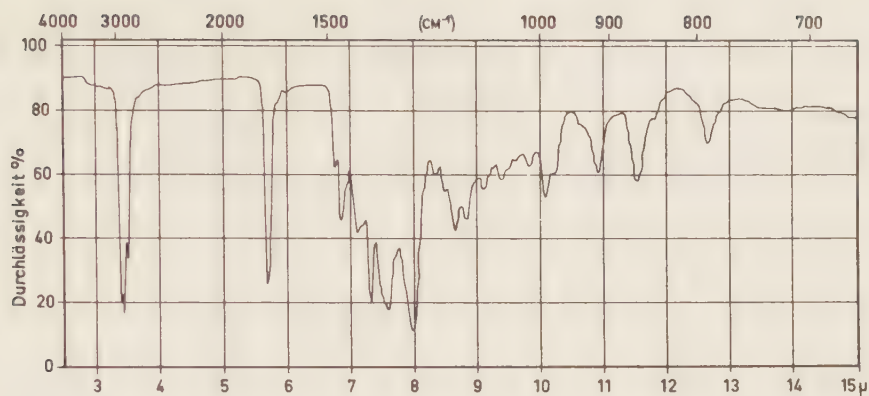


Abb. 6 IR-Spektrum des Carbäthoxy-dibutylborans

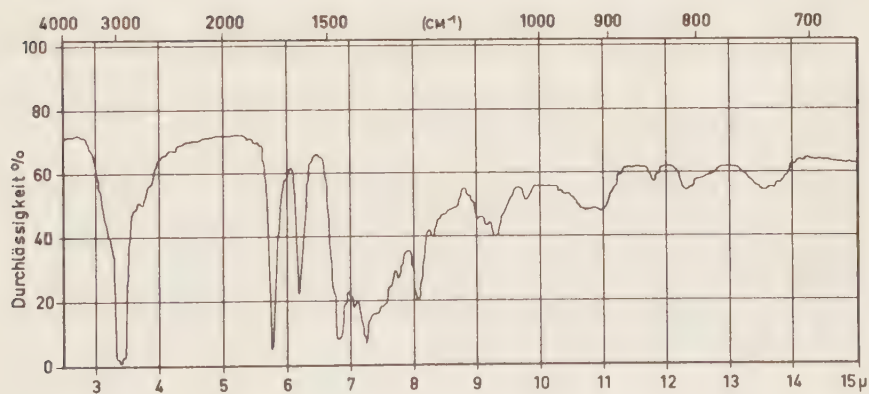
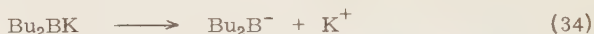


Abb. 7 IR Spektrum des Propionyl-dibutylboryloxids

die erniedrigte CO-Frequenz im $\text{Bu}_2\text{B-CO-CH}_3$ auf eine Assoziation in der flüssigen, unverdünnten Verbindung über $\text{B} \cdots \text{O}=\text{C}$ -Bindungen schließen läßt. Man kann diese Verbindungen auch als Borylacyle auffassen. Man hätte dann jedoch sehr hoch liegende $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen zu erwarten (1770 bis 1870 cm^{-1}), die durch $\text{B-O}=\text{C}$ -Assoziation zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben würden. Erst eine Untersuchung der chemischen Eigenschaften dieser neuen Verbindungstypen wird Aufschluß darüber geben, ob es sinnvoller ist, diese Verbindungen mehr als Acyle oder Ketone aufzufassen.

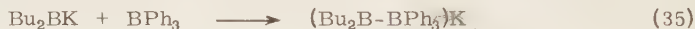
f. Reaktion mit Triphenylboran

Von einem solvatisierten Bu_2BK kann man annehmen, daß es im Sinne von



dissoziiert, wobei hier nur der einfachste Dissoziationsvorgang berücksichtigt sei. Das Anion Bu_2B^- verfügt über ein freies Elektronenpaar, sollte also als LEWIS-Base reagieren.

Entsprechend dieser Auffassung sollte Bu_2BK Triphenylboran gemäß



addieren.

Die Umsetzung nach (35) liefert jedoch kein $(\text{Bu}_2\text{B-BPh}_3)\text{K}$, sondern in Äther schwerlösliches $\text{K}(\text{HBPh}_3)$. Neben beträchtlichen Mengen BBu_3 (76.8 % d.Th. bezogen auf " Bu_2BK ") fällt eine weitere flüchtige Fraktion an, deren Analysendaten am besten einem dimeren Butyl-butenyl-boran zuzuordnen sind (Versuch 21). Die Verbindung zeigt keine Reduktionswirkung, das IR-Spektrum nur CH-Banden, jedoch keine Anzeichen von B-H-Banden. Das PMR-Spektrum der Substanz zeigt ein schlecht aufgelöstes Multiplett (Abb. 8).

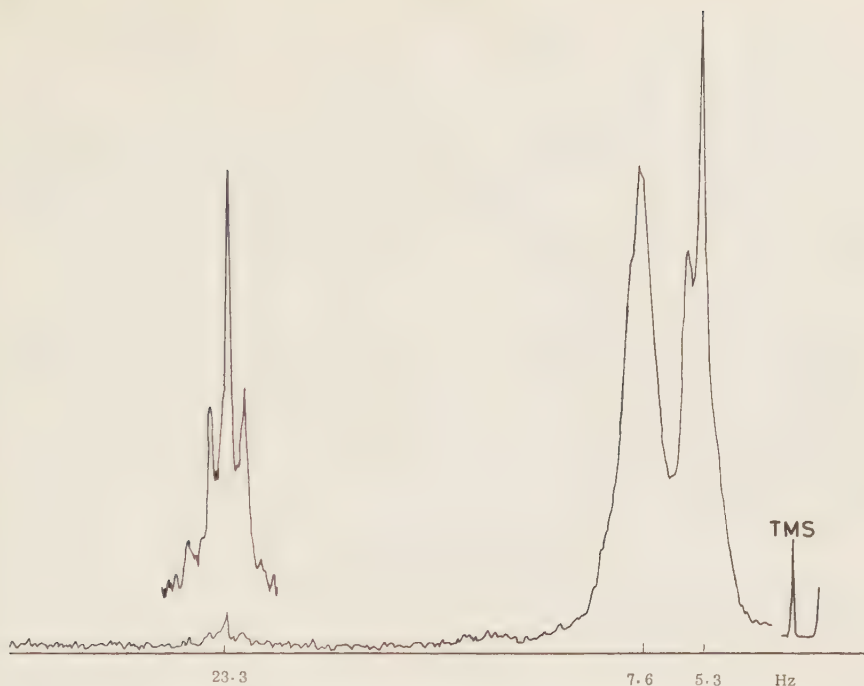
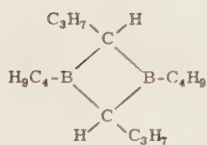
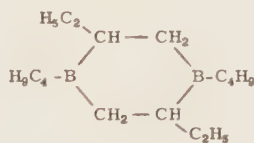


Abb. 8 PMR-Spektrum des $(C_4H_9BC_4H_9)_2$

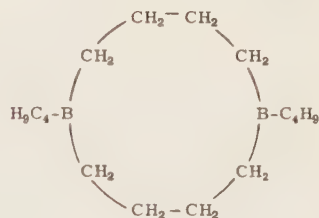
Eine Entscheidung zwischen den möglichen Strukturen



(A)



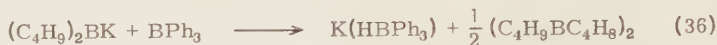
(B)



(C)

erlaubt es nicht. Struktur (A) ist aber wohl auszuschließen, da diese eine große Reaktionsfähigkeit der cyclischen B-C-Bindung zeigen sollte. Das Produkt verhält sich jedoch wie eine einfache Boralkyl-Verbindung. Für einen oxydativen Abbau der Verbindung zu Alkoholen stand bislang zu wenig Produkt zur Verfügung.

Die Umsetzung von "Bu₂BK" mit BPh₃ entspricht also nicht der Gl. (35), sondern der Gl. (36):



Die BBu₃-Bildung dürfte auf Alkylgruppenaustauschreaktionen zurückzuführen sein, die von geringen Mengen Hydrid²⁹ katalysiert sein kann, z.B.:



Das Ergebnis der Reaktion ist insofern überraschend, als "Bu₂BK" 1 Mol H⁻ je Mol BPh₃ abzuspalten vermag. Die Bildung von Hydridwasserstoff aus Butylborverbindungen ist an und für sich schon lange bekannt, jedoch sind üblicherweise wesentlich drastischere Versuchsbedingungen erforderlich³⁰.

g. Reaktion mit Diboran

Einleiten von Diboran in eine Ätherlösung von "Bu₂BK" führt zur quantitativen Fällung des Kaliumgehalts als KBH₄. Ein K(H₃B-BBu₂) war nicht nachzuweisen. Die Ätherlösung enthält Tributylboran BBu₃ und Tetrabutylboran. Außerdem fällt ein zähes, braunes, nicht mehr destillierbares Öl an, das jedoch nicht näher untersucht wurde (Versuch 22).

Die Versuchsverhältnisse erlauben die Formulierung einer Primärreaktion



nicht, da der Hydridwasserstoff des isolierten Kaliumboranates völlig von dem im Überschuß eingesetzten Diboran stammen kann. Im Lichte der unter f. beschriebenen Reaktion kann Gl. (38) jedoch postuliert werden.

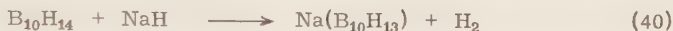
Da die Gleichgewichtsreaktion vom Typ



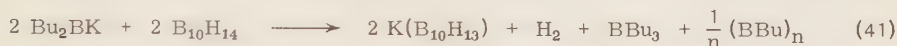
gut bekannt ist³¹, wobei unter den hydridhaltigen Gliedern die Tetraalkylborane am stabilsten sind, sind BBu₃ und Bu₄B₂H₂ bei der Einwirkung von (BH₃)₂ auf das in Gl. (38) postulierte BuB(C₄H₉) zu erwarten.

h. Reaktion mit Decaboran

Decaboran lagert leicht LEWIS-Basen an. Das Addukt eliminiert dann besonders leicht Wasserstoff, wenn die LEWIS-Base Hydridwasserstoff enthält ³². Beispielsweise reagiert $B_{10}H_{14}$ mit NaH gemäß



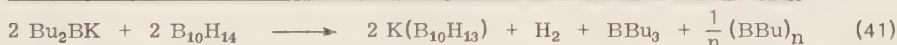
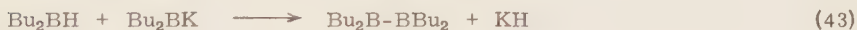
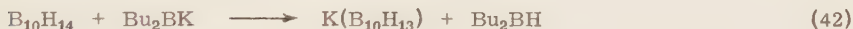
Versetzt man "Bu₂BK" mit einer äquimolaren Menge $B_{10}H_{14}$, so fällt unter H₂-Entwicklung $KB_{10}H_{13}$ in 96proz. Ausbeute aus. Die gebildete Menge Wasserstoff entspricht 96.7 % der für die Gleichung



berechneten Menge (Versuch 23). Das in Gl. (41) als $(BBu)_n$ formulierte Polymerprodukt stellt eine idealisierte Formel dar. Es ist ein zähes, dunkles Produkt, das bei Zusatz von H₂O Wasserstoff entwickelt und AgNO₃ reduziert.

Das IR-Spektrum läßt noch die Gegenwart von Decaborananteilen erkennen.

Durch Gl. (42) - (45)



wird eine plausible Erklärung für die beobachteten Reaktionsprodukte gegeben.

Das Ergebnis der Reaktion entspricht in groben Zügen der Bu₂BK-HCl-Reaktion im Molverhältnis 1 : 1, d.h. $B_{10}H_{14}$ reagiert als Protonsäure HB₁₀H₁₃ und nicht im Sinne einer LEWIS-Säure.

i. Reaktion mit Kohlendioxid und Schwefelkohlenstoff

CO₂ schiebt sich bekanntlich mit einer CO-Bindung zwischen die Metall-Kohlenstoff-Bindung einer reaktiven metallorganischen Verbindung unter Bildung des entsprechenden Metallsalzes der um ein C-Atom reicheren Carbonsäure. Wenn sich dieser Reaktionstyp auf das "Bu₂BK" übertragen läßt, müßte die

Synthese von Salzen der Borylcarbonsäuren $R_2B-COOme$ möglich sein.

Leitet man trockenes CO_2 in eine Ätherlösung von " Bu_2BK " ein, so fällt in über 90proz. Ausbeute (bezogen auf den K-Gehalt der Lösung) Kaliumcarbonat aus. Dies legt den Schluß nahe, daß ein $Bu_2B-COOK$ instabil ist und z.B. nach



zerfällt, wobei ein $Bu_2B-CO-BBu_2$ offensichtlich instabil ist, da bei der destillativen Aufarbeitung der Ätherlösung nur Tributylbor anfällt (Versuch 24).

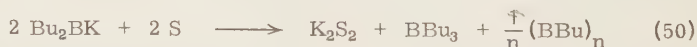
Prinzipiell gleichartig wie CO_2 reagiert CS_2 mit " Bu_2BK ". In nahezu quantitativer Ausbeute entsteht unlösliches, gelbes Kaliumtrithiocarbonat (Versuch 25). Dessen Bildung kann man sich in Analogie zur obigen Ausführung durch die Gleichungen (47) - (49) vorstellen:



Das anfallende nichtflüchtige Produkt enthielt jedoch nur 5.16 % Schwefel, während das in Gl. (49) formulierte $(BuBCS)_n$ 27.6 % enthalten sollte.

k. Reaktion mit Schwefel

Schwefel setzt sich in benzolischer Lösung mit einer Ätherlösung von " Bu_2BK " im Molverhältnis 1 : 1 gemäß



um (Versuch 26). Das anfallende, polymere, schwefelfreie Produkt, ein zähes, gelbes Öl, besitzt ein hohes Molekulargewicht, das kryoskopisch in Benzol nicht mehr bestimmt werden konnte.

1. Reaktionen mit Wasser, Ammoniak und Dimethylamin

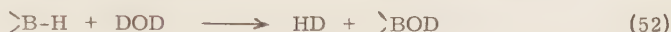
" Bu_2BK "-Lösungen sind außerordentlich hydrolyseempfindlich. Bei der Hydrolyse entsteht Wasserstoff. Die Deuterolyse von " Bu_2BK " liefert ein Gasgemisch, das gemäß massenspektroskopischer Analyse aus

5.5 % D_2 , 90.6 % HD , 2.9 % H_2 und 1.0 % Luft besteht (Versuch 8).

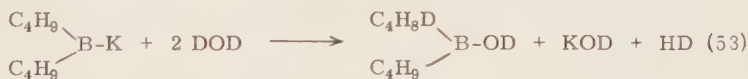
Danach verläuft die Hydrolyse nicht nach



wie man für die Deuterolyse einer B-K-Bindung erwarten würde. Dies kann man zunächst einmal so interpretieren, daß im "Bu₂BK" keine B-K-Bindung, sondern im wesentlichen B-H-Bindungen vorliegen, die dann nach



HD-Gas liefern, denn auch B-B-Bindungen müßten wie die B-K-Bindung bei der Deuterolyse zur D₂-Entwicklung führen. Den D₂-Gehalt des erhaltenen Gases führen wir auf den Gehalt an B-B-haltigen Substanzen im "Bu₂BK" zurück. Da aber IR-spektroskopisch im vom Äther befreiten "Bu₂BK" keine B-H-Banden nachweisbar sind, erscheint die Herkunft von HD nach Reaktion (52) unwahrscheinlich, insbesondere auch auf Grund der übrigen Versuchsergebnisse. Vielmehr scheint im Bu₂BK ein Wasserstoffatom als Hydridwasserstoffatom beweglich werden zu können, so daß der hohe HD-Gehalt des Wasserstoffgases von einer Reaktion



herrühren könnte (vgl. den folgenden Abschnitt 3).

Die ebenfalls protonenaktiven Verbindungen NH₃ und HNMe₂ reagierten mit "Bu₂BK" weder unter H₂-Entwicklung noch unter Bildung von Addukten (Versuche 27 und 28).

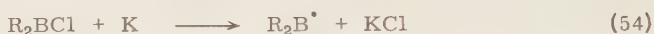
3. Diskussion der Ergebnisse

Unter den in der Literatur beschriebenen niedermolekularen Verbindungen mit Metall-Bor-Bindung (vgl. Einleitung) war auf Grund der Eigenschaften und Messungen nur dem von AUTEN und KRAUS⁷ beschriebenen Bu₂BK mit einiger Wahrscheinlichkeit eine derartige Bindung zuzuschreiben. Obwohl eine Verbindung dieser Art von großer präparativer Bedeutung sein sollte, haben sich bis vor kurzem nur wenige Forscher mit dieser Substanz beschäftigt. Anscheinend stand man dem überraschenden Ergebnis der AUTEN-KRAUSSchen Untersuchung skeptisch gegenüber. Hierzu ist man in der Tat berechtigt, denn auch in Gegenwart eines stark polaren Lösungsmittels

wird die B-B-Bindung im $B_2(NMe_2)_4$ ^{33,34} oder $R_2B_2(NMe_2)_2$ ³³ durch K/Na-Legierung nicht zur B-K-Verbindung reduziert, trotzdem in diesen Fällen eine Resonanzstabilisierung des Anions möglich wäre.

Die im 1. Abschnitt beschriebenen Ergebnisse weisen auf einen komplizierten Verlauf der Reduktion von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung hin. Diese werden durch die von KÖSTER und BENEDIKT^{35,36,37} beschriebenen Untersuchungen bestätigt und ergänzt. Sie berichten allerdings, daß ihnen die Darstellung des AUTEN-KRAUSSchen Bu_2BK nicht gelang³⁵.

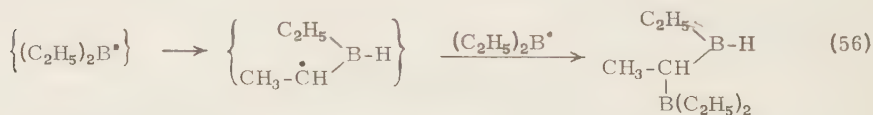
Wenn ein Diorganylborchlorid an der Alkalimetalloberfläche dehalogeniert wird, so ist anzunehmen, daß gemäß



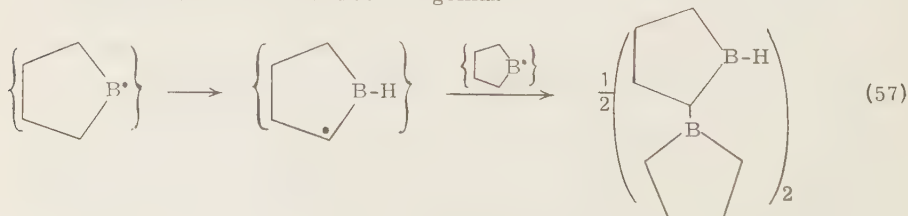
zunächst ein Diorganylbör-Radikal entsteht. KÖSTER, BENEDIKT und SCHRÖTTER³⁶ haben derartige Radikale in eleganter Weise durch Bildung einer Koordinationsverbindung mit N-haltigen Heterocyclen, wie Pyridin, Chinolin oder i-Chinolin stabilisiert. Diese Radikale zeigen augenscheinlich keine Neigung, sich unter Bildung entsprechender Dibor-Verbindungen zu dimerisieren, wohl deshalb, weil das ungepaarte Elektron nicht am Boratom lokalisiert ist:



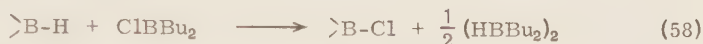
Arbeitet man jedoch in Abwesenheit heterocyclischer Basen, dann stabilisiert sich das Radikal, im Falle der Dehalogenierung von $\dot{A}t_2BCl$ ³⁶ z.B. nach



oder im Falle von 1-Chlorborolan³⁵ gemäß



Derartige Produkte konnten bei der vollständigen oder partiellen Enthalo-
gierung von Bu_2BCl nicht isoliert werden, wohl aber ein $(\text{Bu}_2\text{BH})_2$. Es besteht
aber kein Zweifel daran, daß das Auftreten von B-H-Bindungen mit einer Was-
serstoffabstraktion, sei es im Sinne der Gleichungen (56) und (57), oder aus
dem Lösungsmittel zusammenhängt. Das isolierte Tetrabutylidboran dürfte
sich durch die Austauschreaktion



bilden. Reaktionen dieser Art werden nach KÖSTER und BENEDIKT³⁷ beim
Aufbau von organischen Carboranen, z.B. von $\text{B}_5\text{C}_{11}\text{H}_{31}$ bei der Enthalo-
gierung von $\text{Ät}_2\text{BCl}$ mit Li in Tetrahydrofuran, angenommen.

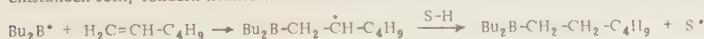
Das enthalogenierte Produkt der Bu_2BCl -Reaktion zeigte im IR-Spektrum we-
der B-H- noch B-H-B-Banden. Es scheint aber nicht richtig, hierauf auf Ab-
wesenheit von B-H-Bindungen zu schließen, da bei Zusatz von Bu_2BCl , wohl
auf Grund einer Austauschreaktion im Sinne von Gl. (58) die B-H-B-Bande bei
 1560 cm^{-1} erscheint.

Es ist aber verständlich, daß das zunächst nach (54) entstandene Dibutylbor-
Radikal auch auf anderem Wege als eben besprochen abreagieren kann. An
der Metalloberfläche steht eine genügend hohe Elektronenkonzentration zur
Verfügung, so daß die Bildung eines Anions $\text{Bu}_2\text{B}^* + e \rightarrow \text{Bu}_2\text{B}^-$ als real
erscheint, insbesondere als das Lösungsmittel Diäthyläther durch Solvation
die Bildung von Bu_2BK begünstigt. Auch das Abreagieren zweier Bu_2B -Radikale
zur Dibor-Verbindung und die anschließende Spaltung der B-B-Bindung durch
Alkalimetall öffnet den Weg zu einer Bor-Kalium-Bindung.

Da nach der Reaktion von Tetrabutylidboran mit K/Na-Legierung in Äther die gesamte Hydridaktivität im Nie-
derschlag vorliegt, jedoch auch durch Abfangen von Tetrabutylidboran mit Hexen *) eine Alkali-Bor-Verbindung
entsteht, folgt, daß 1) auch unter den Bedingungen der Bu_2BCl -Reduktion die Lösung von "Bu₂BK" hydridfrei
sein muß, 2) neben der Reaktion, die $(\text{Bu}_2\text{BH})_2$ liefert, auch eine Reaktion abläuft, die zu einer Alkalimetall-
Bor-Verbindung führt. Diese scheint jedoch nicht dieselben Eigenschaften wie die "Bu₂BK"-Lösungen zu be-
sitzen.

Auf Grund des Alkalimetallgehaltes der Lösungen kann man eine etwa 75proz.
Reaktion im Sinne der Bildung von Alkalimetall-Bor-Verbindungen annehmen.
Ungefähr 25 % würden etwa nach (56) und (58) sowie nach (8) und (10) abreagie-

*) Das dabei gebildete Bu_2BHex muß nicht nur über $\text{Bu}_2\text{BH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{Bu}_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$
entstanden sein, sondern könnte sich auch nach



(S = Substrat) bilden.

ren. Da sich ein Bu_2BK aus den Lösungen nicht abtrennen ließ, sind alle Schlüsse auf die Zusammensetzung des Agens indirekt. Deshalb spricht man sinnvollerweise vom " Bu_2BK "-Reagens und versteht darunter die K-haltige Ätherlösung, die bei der Dehalogenierung von Bu_2BCl anfällt.

Faßt man die experimentellen Ergebnisse, die an derartigen " Bu_2BK "-Lösungen erhalten wurden, zusammen, so muß man das Vorliegen von Bu_2BK in diesen Lösungen bejahen. Als gewichtiges Argument ist die auf " Bu_2BK " bezogene nahezu quantitative Ausbeute an Bu_2BCl bei der HCl -Reaktion zu nennen. Auch die bei den Umsetzungen mit $\text{ClCOO}\ddot{\text{A}}\text{t}$, ClCOPh und ClCOCH_3 isolierten Verbindungen $\text{Bu}_2\text{B-COO}\ddot{\text{A}}\text{t}$, $\text{Bu}_2\text{B-CO-Ph}$ und $\text{Bu}_2\text{B-CO-CH}_3$ sprechen für das Vorliegen von (hohen Anteilen von) $\text{Bu}_2\text{B-Gruppen}$ im " Bu_2BK "-Reagens. Die Reaktion von " Bu_2BK " mit $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, die nach Gl. (41) zu H_2 , $\text{K}(\text{B}_{10}\text{H}_{13})$, BBu_3 und "Polymerprodukt" führt, läßt sich zwanglos auf der Basis eines Bu_2BK erklären. Hingegen erlauben die Umsetzungen von " Bu_2BK "-Lösungen mit CO_2 , CS_2 und S , bei denen K_2CO_3 , K_2CS_3 bzw. K_2S_2 entstehen, keine Aussagen über die Natur des Reagens.

Nicht mit dem Reaktionsschema eines metallorganischen Bu_2BK (s.o.) scheinen die Umsetzungen mit Triphenylbor und D_2O vereinbar. Ersteres liefert nahezu quantitativ $\text{K}(\text{HBPh}_3)$, reagiert also unter KH -Eliminierung mit " Bu_2BK ", letzteres liefert hauptsächlich HD , was ebenfalls auf das Vorliegen von B-H-Bindungen im " Bu_2BK " hinweist.

Nun ist aber von vielen Beispielen bekannt, daß unter dem Einfluß von BPh_3 die Eliminierung von Alkalihydrid unter Komplexbildung dieses Hydrids durch BPh_3 aus metallorganischen Verbindungen stattfindet³⁸. Analoges kann zwischen BPh_3 und Bu_2BK stattfinden, wenn z.B. ein H-Atom gelockert ist. Eine derartige Lockerung wäre z.B. durch Wechselwirkung eines H-Atoms mit dem freien Bor- p_z -Orbital möglich:



Im Falle von (A) müßte das α -C-Atom weitgehend sp^2 -Charakter zeigen, damit eine derartige Wechselwirkung möglich wäre; für (B) sind hingegen

günstigere sterische Verhältnisse zu erwarten. Die KH-Abstraktion aus (B) sollte dann zu einem $(C_4H_9BC_4H_9)_2$ mit Sechsringstruktur führen (vgl. S. 25). Von Strukturen der Art (A) und (B) ausgehend müßte auch die bevorzugte Bildung von HD bei der Deuterolyse von " Bu_2BK " abzuleiten sein. Wenn Bu_2BK mit D_2O (und auch mit HCl , $B_{10}H_{14}$ etc.) so abreagiert, daß zunächst die KH-Komponente eliminiert wird, dann mit D_2O abreagiert, dann wäre die bevorzugte Bildung von HD verständlich. Diese Hypothese könnte durch Umsetzung von " Bu_2BK " mit DCl und anderen deuterierten Verbindungen überprüft werden.

Wenngleich der überwiegende Teil der Befunde die AUTEN-KRAUSSsche Verbindung Bu_2BK und die Versuchsergebnisse ⁷ dieser Autoren bestätigen, so ist das Problem der Bildung dieses Reagens und seine tatsächliche Konstitution noch völlig offen. So ist es z.B. sicherlich sehr unwahrscheinlich, daß einem Bu_2BK die einfache Formel und diese einfache Struktur zukommt. Die ausgezeichnete Ätherlöslichkeit spricht für Solvation. Darüber hinaus zählt Bu_2BK zur Gruppe der Elektronenmangelmoleküle; damit ist die monomere Formel wenig wahrscheinlich. Es erscheint im Lichte der neuen Ergebnisse nicht abwegig, daß sich das " Bu_2BK " von einer den Polyboranen oder Carboranen ähnlichen Struktur ableitet, die erst bei der Reaktion unter Abbau die Bu_2B -Gruppe freigibt. In dieser Hinsicht bleibt das " Bu_2BK "-Reagens weiterhin terra incognita.

In den vorangegangenen Abschnitten wurden häufig "polymere", ölige bis harzige Produkte erwähnt, die wegen ihrer Nichtflüchtigkeit und wegen ihrer mutmaßlichen Uneinheitlichkeit (Gemische verschiedener Substanzen) meist nicht oder nicht sonderlich genau untersucht wurden. Die erhaltenen Analysenwerte lassen zusammen mit den gefundenen Molekulargewichten darauf schließen, daß es sich bei diesen Produkten um Carborane handeln kann. Ohne Zuhilfenahme massenspektroskopischer und ^{11}B -kernresonanzspektroskopischer Untersuchungsmethoden ist die eindeutige Aufklärung der Einheitlichkeit und der Struktur derartiger Produkte, wie die KÖSTERschen Untersuchungen zeigen ^{8,7}, extrem schwierig, wenn nicht sogar unlösbar.

II. Synthese und Reaktivität von Bor-Mangan-pentacarbonyl-Verbindungen

Bor-Metall-Bindungen, meist vom Typ der Mehrzentrenbindungen, sind in den Metallboriden verwirklicht. σ -Bindungen zwischen Metallatom und Boratomen scheinen in den Alkalimetall- und Magnesiumdecarboranaten $\text{meB}_{10}\text{H}_{13}$ ($\text{me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}/_2$) vorzuliegen, deren Struktur jedoch noch unbekannt ist. Mehrzentrenbindungen liegen aber auch hier im Bereich des Möglichen, da den Metallatomen sicherlich eine größere Koordinationszahl als 1 bzw. 2 zukommt. Erhöhte Koordination um das Metallatom kann aber über Mehrzentrenbindung oder aber durch Autokomplexbildung erreicht werden.

Die Existenz von Verbindungen mit einer Bor-Metall- σ -Bindung ist jedoch ebenfalls zu erwarten. Das Beispiel des Dibutylborkaliums deutet darauf hin, wengleich dieser Verbindung wahrscheinlich nicht die der Formel Bu_2BK entsprechende einfache Struktur zukommt.

Schon frühzeitig wurde darauf hingewiesen ³⁹, daß die Borazene $\text{X}_2\text{B} \equiv \text{NR}_2$ den Olefinen $\text{X}_2\text{C}=\text{CR}_2$ isoelektronisch und isoster sind. Zahlreiche physikalische Daten untermauern diese Beziehung. Chemisch unterscheiden sich jedoch die beiden Verbindungsklassen, denn die polare B-N-Bindung zeichnet die Reaktionsrichtung vor.

Vinylhalogenide $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) sind leicht in entsprechende Vinylmetallverbindungen $(\text{CH}_2=\text{CH})_n\text{me}$ ($n = \text{Wertigkeit des Metalls}, \text{me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Sn}, \text{Ge etc.}$) umzuwandeln. Analog sind aus Borazenen zwei isomere "Borazeryl"metallverbindungen, nämlich $(\text{R}_2\text{B} \equiv \text{NH})_n\text{me}$ und $(\text{R}_2\text{N} \equiv \text{BR})_n\text{me}$, abzuleiten. Die Synthese der N-metallierten Borazene gelang in jüngster Zeit H.NÖTH und S.LUKAS ⁴⁰ sowie H.NÖTH und W.REGNET ⁴¹.

Von B-metallierten Borazenen, deren Darstellung und Eigenschaften nachstehend beschrieben werden, kann man eine stabile σ -Bor-Metall-Bindung auf Grund folgender Überlegungen erwarten. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms steht, wie IR- und Ramanspektren sowie Dipolmessungen lehren, in Wechselwirkung mit dem unbesetzten p_z -Orbital des Boratoms:



Durch die hierdurch aufgebaute π -Bindung erhält das Boratom eine relativ hohe Elektronendichte. Insgesamt ist die B-N-Bindung dieses Typs jedoch weitgehend unpolar, da die Polarität der B-N- π -Bindung der σ -Bindung entgegengesetzt

gerichtet ist, wie Dipolmessungen zeigen ¹². Daraus kann man schließen, daß das Boratom in Verbindungen vom Typ R_2N-BR_N ($X = Cl, OR, R, H, me$) keine große Neigung zur Bildung von Mehrzentrenbindungen aufweist, da sein p_z -Orbital bereits durch die B-N-Bindung beansprucht wird. Eine Bor-Metall-Bindung sollte deshalb σ -Charakter besitzen und kovalenter Natur sein bei einem nicht allzu elektropositiven Metall.

Noch günstiger müßten die elektronischen Verhältnisse in Borazenen vom Typ $(R_2N)_2BX$ liegen, da hier der Elektronenbedarf des Boratoms von zwei R_2N -Gruppen gedeckt wird, ein durch Resonanzenergie stabilisiertes System vorliegt, wobei zusätzlich sterische Effekte das Boratom gegen Ligandenaustauschreaktionen etc. abschirmen.

Aber auch das Metallatom, das mit dem Boratom verbunden sein soll, muß entsprechend dieser Arbeitshypothese bestimmten Ansprüchen genügen. So dürfte ein "nacktes" Metallatom ungeeignet sein, da es als LEWIS-Säure mit dem Boratom um das Stickstoff-Elektronenpaar konkurrieren wird. Dadurch würde die elektronische Absättigung des Boratoms rückgängig gemacht, so daß Sekundärreaktionen oder aber Aufbau von Mehrzentrenbindungen zu erwarten wären. Vielmehr muß also das Metallatom selbst bereits weitgehend koordinativ abgesättigt sein. Dies ist z.B. bei den Metallcarbonylen und ihren Derivaten der Fall.

Es war daher sinnvoll, die Synthese von Bor-Metall-Verbindungen durch Vereinigung einer Gruppe $(R_2N)_2B$ mit einem Carbonylat-Rest $me(CO)_n^{m-}$ anzugehen. Da sowohl das Boratom als auch das Metallatom über stabilisierende Liganden verfügen, sollte eine Bor-Metall- σ -Bindung resultieren.

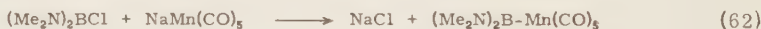
Die Überprüfung der Arbeitshypothese erfordert, daß man die borständigen Aminogruppen gegen andere Substituenten austauscht. Dabei ist zu erwarten, daß neben Verbindungen vom Typ $(R_2N)_2B-m$ ($m = \text{Metallcarbonylrest}$) auch solche der Zusammensetzung $(R_2N)XB-m$ stabil sind, die noch eine stabilisierende, d.h. elektronenliefernde Aminogruppe enthalten. Hingegen sollten Verbindungen X_2B-m ($X = F, Cl, R$) instabil sein, da sie keine elektronenliefernde Gruppe besitzen. Hierdurch nimmt die LEWIS-Acidität der Borverbindung zu, was zu Austauschreaktionen Anlaß geben kann. Man sollte dann zu stabileren Verbindungen als der Bor-Metall-Verbindung X_2B-m kommen.

1. Das Bis(dimethylamino)-bor-manganpentacarbonyl $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$

Als Metallkomponente für die Untersuchungen diente das Mangancarbonyl $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Dessen Mn-Mn-Bindung legt nahe, daß das Mn-Atom auch in der Lage ist, statt eines weiteren Mn-Atoms, mit einem Bor-Atom eine δ -Bindung einzugehen. Das Manganatom erfüllt in idealer Weise in der Gruppierung $\text{Mn}(\text{CO})_5$ die Voraussetzung für eine Vereinigung mit der Gruppe $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$, da es im hexakoordinierten Zustand $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ Edelgaskonfiguration erreicht.

a. Darstellung

Unter den zahlreichen möglichen Synthesewegen, vgl. die Gleichungen (59) bis (62), zur Darstellung eines Bis(dimethylamino)-bor-manganpentacarbonyls, erscheint der Weg nach (62) experimentell der günstigste.

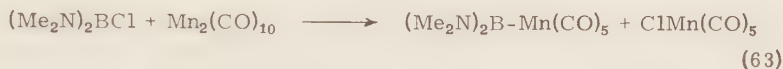


aa. Aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$

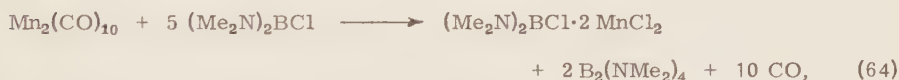
Natrium-pentacarbonylomanganat(-I) reagiert in Äther oder THF-Lösung mit Bis(dimethylamino)-borchlorid in der Tat gemäß Gl. (62) in 70-80proz. Ausbeute zu einem Bis(dimethylamino)-bor-manganpentacarbonyl. Da die Darstellung von $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in THF erfolgt, muß für Umsetzungen in Äther das THF i.Vak. entfernt werden. Die Darstellung in Äther hat sich besser bewährt als diejenige in THF, da das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ hieraus leichter zu isolieren ist und eher in kristalliner Form anfällt. Die Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ mit dem Na-Salz vollzieht sich ohne erkennbare Wärmetönung unter Rotfärbung der Lösung und Abscheidung von Kochsalz. Die Verbindung fällt zunächst teilweise als rotes Öl an, das sich bei Zugabe von Pentan oder Petroläther verfestigt. Aus einem Äther/Pentan- oder THF/Pentan-Gemisch kann sie umkristallisiert werden (Versuch 29).

bb. Versuch der Darstellung aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

Zur Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ wurde auch eine Reaktion nach

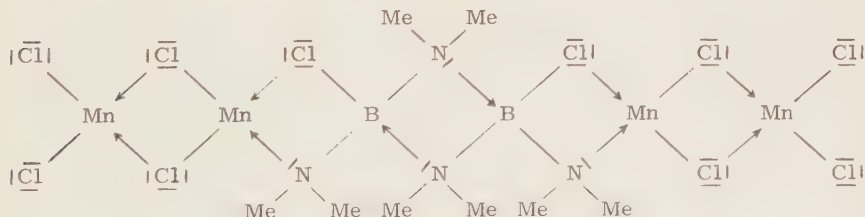


in Erwägung gezogen. Bei Raumtemperatur und auch beim Erhitzen tritt keine Reaktion ein. Verschärft man jedoch die Bedingungen soweit, daß tatsächlich eine Umsetzung stattfindet, so geht diese unter weitgehender Zerstörung des eingesetzten $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ vor sich. So bildet sich z.B. durch 50stündiges Erhitzen im Einschlußrohr auf 200° aus Bis(dimethylamino)-borchlorid und Manganacarbonyl eine Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl} \cdot 2 \text{MnCl}_2$ in quantitativer Ausbeute bezogen auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, da das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ im Überschuß eingesetzt wurde (Versuch 30). Die Verbindung stellt ein fast weißes Pulver dar, das in protoneninaktiven Lösungsmitteln unlöslich ist. Es handelt sich jedoch nicht um ein mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ verunreinigtes Manganchlorid, da sich das Aminoboran mit organischen Lösungsmitteln nicht herauslösen läßt. Die Reaktionsgleichung ist mutmaßlich



jedoch wurde die flüssige Phase des Reaktionsproduktes nicht auf $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ hin untersucht.

Eine symmetrische Struktureinheit des $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl} \cdot 2 \text{MnCl}_2$, die im Kristallgitter vorliegen könnte, wäre z.B.:



Wahrscheinlich kommt dem Mn-Atom im Gitter jedoch die Koordinationszahl 6 zu, da MnCl_2 im ZnCl_2 -Gitter kristallisiert. Die Kristallstruktur der Verbindung wäre sicherlich von großem Interesse, allein schon um zu erkennen, ob die Bor-Atome tetraedisch koordiniert sind und ob die Koordination wie hier

angedeutet nur über B-N-B- und über B-Cl-B- oder aber über Mn-N-Mn- und Mn-Cl-B-Brücken erfolgt.

b. Physikalische Eigenschaften

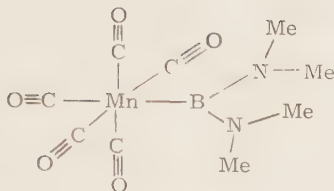
Das Bis(dimethylamino)-bor-manganpentacarbonyl stellt eine gelb bis orange-farbene, kristalline Verbindung dar, die ab 60° unter Zersetzung schmilzt. Seine Stabilität gegenüber Luft ist sehr stark vom Reinheitsgrad abhängig. Weniger reine Produkte, die meist rot gefärbt sind, verändern sich rascher als analysenreine Präparate. Jedoch ist die Luftbeständigkeit in keinem Falle sehr groß, da alle Produkte allmählich an der Luft unter Rotfärbung zu einem Öl zerfließen.

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ ist nur wenig temperaturbeständig und geht schon bei längerem gelinden Erwärmen in ein Produkt über, das in den meisten unten erwähnten Lösungsmitteln unlöslich ist und dann bis 200° nicht mehr schmilzt. Die Reinigung erfolgt deshalb zweckmäßig durch Lösen in möglichst wenig Äther oder THF, Zugabe von Pentan bis zur leichten Trübung und Stehenlassen in der Kälte bis zur Kristallisation.

In stark polaren Lösungsmitteln wie THF und Äther ist Bis(dimethylamino)-bor-manganpentacarbonyl gut löslich. Mäßig löst es sich in Benzol und Dioxan. In unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Petroläther ist es schwerlöslich. Alle protonenaktiven Stoffe, z.B. Alkohole, können als Lösungsmittel nicht verwendet werden, da Reaktion bzw. Zersetzung der Bor-Mangan-Verbindung eintritt.

c. IR-Spektrum und Struktur

Die Schwerlöslichkeit von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ vereitelte eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol und Dioxan. Der niedere Schmelzpunkt der Substanz deutet jedoch darauf hin, daß es sich nicht um eine hochmolekulare Verbindung handelt. Das IR-Spektrum sollte Auskunft über die Struktur der Verbindung geben, wobei gemäß den Untersuchungen von M.BIGORGNE⁴³ unter Berücksichtigung der lokalen Symmetrie C_{4v} am Mn-Atom für eine oktaedrische Anordnung der Liganden gemäß



3 IR-aktive CO-Schwingungen zu erwarten sind. Die Gesamtsymmetrie einer derartigen Struktur für $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ist jedoch nicht C_{4v} , sondern C_{2v} (wenn alle Methylgruppen in der BN_2 -Ebene liegen und diese in einer der Oktaederebenen) bzw. C_2 (wenn die Methylgruppen gleichsinnig aus der BN_2 -Ebene herausgedreht sind). Für diese Fälle sagt die Theorie 5 IR-aktive CO-Frequenzen voraus. Wenn jedoch freie Rotation um die B-Mn-Bindung möglich ist, dann erhält die Gruppe $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ die Pseudosymmetrie entsprechend eines Massenpunktes, d.h. es gelten die Gesetze der lokalen Symmetrie entsprechend dem System $(\text{CO})_5\text{ML}$.

Das IR-Spektrum von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ weist 5 CO-Banden bei 2121, 2053, 2020, 1988 und 1908 cm^{-1} auf. Die unterstrichenen Banden sind stark.

Die BN-Valenzschwingungen liegen bei 1405 u. 1409 cm^{-1} . Sie sind damit jenen in den Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Me}$) vergleichbar, so daß sich an den Bindungsverhältnissen im Molekülteil $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ wenig verändert hat entsprechend den Vorstellungen der Arbeitshypothese. Das Auftreten von 5 IR-aktiven CO-Schwingungen deutet auf C_{2v} oder C_2 -Symmetrie der Molekel hin, d.h. auf eine gehinderte Rotation um die B-Mn-Achse. Dies mag u.U. auf die Packung des Moleküls im Kristallgitter zurückzuführen sein, kann aber auch die Folge einer Wechselwirkung von Metall-d-Elektronen mit dem p_z -Orbital des Bors sein, wodurch die $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppe eine bevorzugte Orientierung zum $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Rest erhält.

d. Chemische Eigenschaften

aa. Allgemeines

Die hervorstechendste chemische Eigenschaft von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ist die der Bor-Mangan-Bindung zuzuordnende Reduktionswirkung. Beispielsweise wird wäßrige Silbernitratlösung sofort zu schwarzem, elementarem Silber

reduziert. Die Hydrolyseempfindlichkeit ist relativ gering, was jedoch zunächst am hydrophoben Charakter der Verbindung liegt. In Gegenwart eines Lösungsvermittlers, z.B. von THF, hydrolysiert $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ sofort unter Wasserstoffentwicklung. Zunächst erfolgt wahrscheinlich eine Reaktion nach



Die Hydrolyse der in der Gl. (65) formulierten Bis(dimethylamino)-borsäure führt weiter bis zur Borsäure und Dimethylamin. Auch das zunächst entstehende Mangancarbonyl zersetzt sich in Gegenwart des Lösungsmittels ziemlich rasch unter CO-Abgabe.

bb. Reaktion mit Brom

Die Umsetzung von Bis(dimethylamino)-bor-manganpentacarbonyl mit Brom verläuft unter Öffnung der Bor-Mangan-Bindung nach Gleichung (66) (Versuch 31):

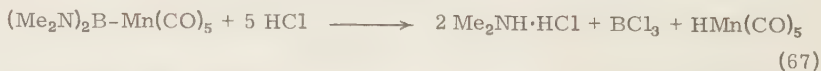


Die Spaltprodukte, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ und $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, beweisen die Bor-Mangan-Bindung in der untersuchten Verbindung. Die Reaktion verläuft glatt bereits bei Raumtemperatur. Ihr Mechanismus ist in dem polaren Lösungsmittel Äther sicher ionischer Natur und dürfte durch einen nukleophilen Angriff von Br^- auf das Boratom eingeleitet werden.

Die Bor-Mangan-Bindung ist also leichter angreifbar als die Mangan-Mangan-Bindung im $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, denn die Bromierung von Mangancarbonyl erfordert Temperaturen von $> 40^\circ$ ⁴⁴.

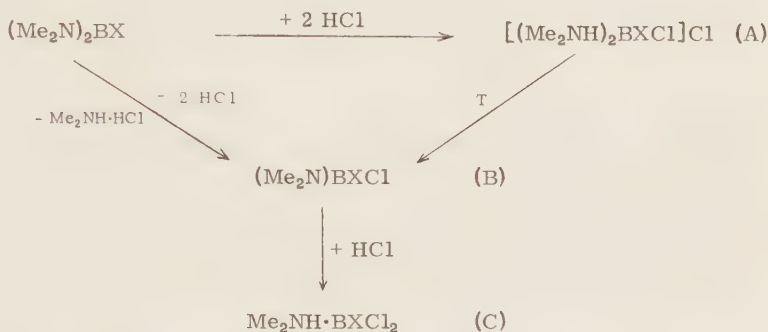
cc. Reaktion mit Chlorwasserstoff

Bis(dimethylamino)-bor-manganpentacarbonyl reagiert mit HCl in Ätherlösung nach



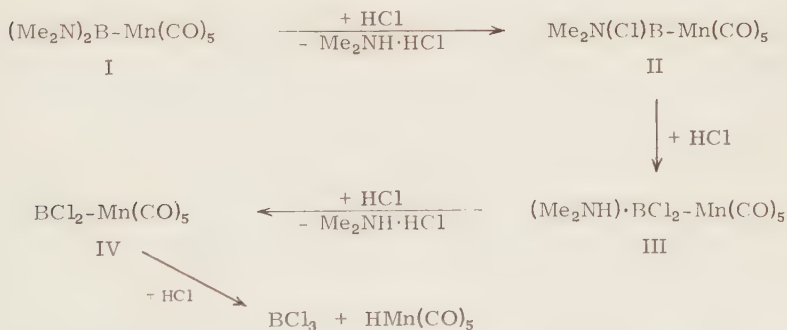
Die B-Mn-Bindung wird dabei abgebaut (Versuch 32). Der gebildete Mangancarbonylwasserstoff zersetzte sich während der Reaktion, so daß nur Mangancarbonyl, dieses allerdings in nahezu quantitativer Ausbeute, isoliert wurde.

Der Angriff von HCl auf die B-N-Bindungen von Bis(dimethylamino)-boranen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BX}$ vollzieht sich nach Untersuchungen von H.NÖTH und Mitarbeitern ⁴⁵ gemäß dem Schema



Salze vom Typ (A) bilden sich bei wenig sperrigen Gruppen X; normalerweise erfolgt Reaktion zu Verbindungen (B), die HCl zu (C) addieren.

Da $\text{X} = \text{Mn}(\text{CO})_5$ als sehr sperrige Gruppe anzusehen ist, dürfte bei der Einwirkung von HCl auf $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ zunächst eine Me_2N -Gruppe als Dimethylammoniumchlorid abgelöst werden. Die Bildung der beobachteten Reaktionsprodukte stellen wir uns wie folgt vor:

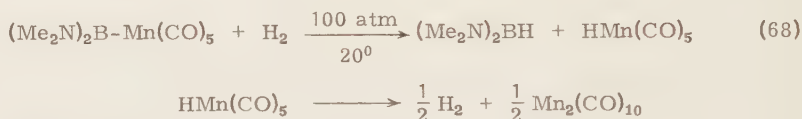


Die Spaltung der Bor-Mangan-Bindung kann erst in der letzten Phase der Reaktion erfolgen. Wenn nämlich HCl bereits die B-Mn-Bindung in I löst, dann müßten als Spaltstücke $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{HMn}(\text{CO})_5$ entstehen. Von diesen reagiert aber $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ mit HCl unter den Reaktionsbedingungen sofort zu stabilem $[(\text{Me}_2\text{NH})_2\text{BCl}_2]\text{Cl}$, das nicht beobachtet werden konnte. Würde hingegen II an der B-Mn-Bindung von HCl angegriffen, so wäre als eines der

Reaktionsprodukte $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BCl}_3$ zu erwarten, das jedoch ebenfalls nicht nachzuweisen ist. Nur die HCl -Spaltung von $\text{Cl}_2\text{B-Mn(CO)}_5$ führt zum isolierten BCl_3 -Ätherat. Obgleich die Synthese von $\text{Cl}_2\text{B-Mn(CO)}_5$ nicht gelang (s.S. 55), muß es als Zwischenprodukt der HCl -Reaktion von I gefordert werden, um der beobachteten Reaktion gerecht zu werden.

dd. Reaktion mit Wasserstoff

Unterwirft man Bis(dimethylamino)-bor-manganpentacarbonyl der Behandlung mit Wasserstoffgas bei 100 atm. Druck bei Raumtemperatur, so wird die B-Mn-Bindung hydrierend gespalten (Versuch 33):

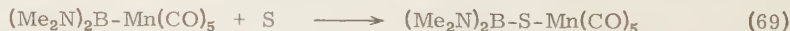


Der Carbonylwasserstoff selbst konnte dabei nicht isoliert werden, sondern nur sein Zersetzungsprodukt $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, da HMn(CO)_5 bekanntlich bei Zimmer-temperatur nicht stabil ist und sich unter H_2 -Abspaltung zersetzt. Doch ist auf Grund des nachgewiesenen Bis(dimethylamino)-borans anzunehmen, daß die Reaktion über die Bildung von Carbonylwasserstoff führt.

Auch diese Reaktion zeigt die geringere Bindungsstärke der Bor-Mangan-Bindung gegenüber der Mangan-Mangan-Bindung. Zur hydrierenden Spaltung der Metall-Metall-Bindung im $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sind 200 atm und 200° notwendig ⁴⁶.

ee. Reaktion mit Schwefel

Läßt man eine Aufschlämmung von Schwefelblüte in Äther mit Bis(dimethylamino)-bor-manganpentacarbonyl 20 Stunden lang reagieren, so entsteht ein Produkt, dessen Analysen einem nach Gl. (69)



entstehenden $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-S-Mn(CO)}_5$ entsprechen (Versuch 34). Für eine Einschiebung des Schwefels zwischen Bor und Mangan spricht die geringere Reduktionskraft der Verbindung, sowie die größere Luftbeständigkeit. Es handelt sich um ein gelbes bis ockerfarbenedes Festprodukt, das keinen definierten Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt zeigt. Die Strukturzuordnung für das

Reaktionsprodukt basiert auf der Beobachtung, daß bei der sauren Hydrolyse H_2S freigesetzt wird. Weitere Anhaltspunkte gibt auch das IR-Spektrum. Es zeigt die für die $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe charakteristischen CO-Schwingungen im Bereich von 2000 cm^{-1} , sowie die für die $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ -Gruppe zu erwartenden Banden im Bereich der CH- und BN-Schwingungen.

ff. Reaktion mit Schwefeldioxid

Als reaktionsfähige Stelle im Molekül $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ erweist sich auch bei der Umsetzung mit SO_2 die Bor-Mangan-Bindung.

Kondensiert man auf $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ flüssiges Schwefeldioxid im Überschuß, so entsteht eine gelbe Lösung. Wird anschließend überschüssiges SO_2 bei Raumtemperatur wieder verjagt, so erhält man ein gelb-ockerfarbenedes, feinkristallines Produkt, das sich ab 100° zersetzt und das 1 Mol SO_2 je Mol

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ enthält (Versuch 35). Da hier das Zurücktreteten der Reduktionswirkung gegenüber Ag^+ sowie die Stabilität gegenüber Luftsauerstoff noch wesentlich deutlicher in Erscheinung tritt als bei dem unter ee) beschriebenen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-S-Mn}(\text{CO})_5$, darf wohl ein Einbau des SO_2 -Moleküles zwischen Bor und Mangan angenommen werden:



Die beiden erwähnten Eigenschaften von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$, nämlich Reduktionsvermögen und Luftempfindlichkeit haben ihre Ursache in der B-Mn-Bindung.

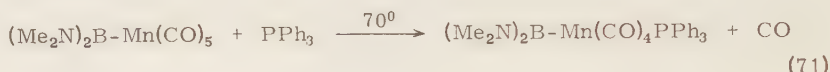
Durch Einschieben eines Nichtmetallatoms oder einer Gruppe wie SO_2 in diese Bindung gehen diese Eigenschaften weitgehend verloren. Dem Molekülteil $\text{Mn}(\text{CO})_5$ kommen unter normalen Bedingungen nur schwach reduzierende Wirkungen zu.

Die in Gl. (70) angeführte Struktur für das Additionsprodukt basiert nur auf den beobachteten qualitativen Eigenschaften und ist keineswegs bewiesen. In der Tat wäre das Einschieben von SO_2 zwischen die B-Mn-Bindung überraschend, da SO_2 unter den Versuchsbedingungen auch mit dem Aminoboranrest leicht in Reaktion treten sollte. So setzt sich SO_2 z.B. mit $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ rasch zu $\text{SO}(\text{NMe}_2)_2$ und $(\text{PhBO})_3$ um, d.h. die B-N-Bindungen werden gelöst ⁴⁷.

gg. Reaktion mit Triphenylphosphin

Im Mangancarbonyl läßt sich eine CO-Gruppe durch Triphenylphosphin bei 120° substituieren (vgl. S. 86) unter Bildung von monomerem, paramagnetischem

$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$. Die Verdrängung einer CO-Gruppe durch PPh_3 gelingt auch im Falle von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$, allerdings unter wesentlich milderem Bedingungen (Versuch 36):



Es entsteht das Bis(dimethylamino)-bor-mangan-tetracarbonyl-triphenylphosphin. Diese Verbindung wird in Kapitel III ¹ ausführlich beschrieben.

hh. Thermische Zersetzung

Erhitzt man Bis(dimethylamino)-bor-mangan-pentacarbonyl im Ölpumpenvakuum 2 Stunden lang auf 100° , so tritt quantitative Spaltung nach



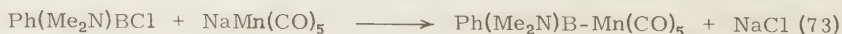
unter Bildung von Dibor-tetrakis(dimethylamid) und Mangancarbonyl ein (Versuch 37). Also ist die Bor-Mangan-Verbindung thermodynamisch weniger stabil als Dibor-tetrakis(dimethylamid) und Mangancarbonyl. Seine Stabilität ist danach wohl kinetisch bedingt. Dies bestätigen Versuche von M.F.LAPPERT⁴⁶, wonach die Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ in Umkehr von Gl. (72) nicht möglich ist.

2. Weitere Aminobor-mangan-pentacarbonyl-Verbindungen

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Versuche scheinen die auf S. 34 dargelegte Arbeitshypothese zu bestätigen. Zur weiteren Prüfung sollten einige Bor-Mangan-Verbindungen hergestellt werden, in denen das Boratom nur mehr über eine einzige Dialkylaminogruppe als stabilisierende, d.h. dem Boratom Elektronen liefernde Gruppe verfügt.

a. Das Phenyl-dimethylamino-bor-mangan-pentacarbonyl

Der Weg zu weiteren Bor-Mangan-Verbindungen ist durch die erfolgreich verlaufene Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ bereits vorgezeichnet. Setzt man an Stelle von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ Phenyl-dimethylamino-borchlorid $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}$ mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in Äther um, so fallen orangefarbene Kristalle eines Phenyl-dimethylamino-bor-mangan-pentacarbonyls in 46.5proz. Ausbeute an (Versuch 38):



Die bei 146-150° schmelzende Verbindung löst sich monomer in Benzol. Ihre chemischen Eigenschaften wurden nicht näher untersucht, doch gleichen sie wie z.B. die Reduktion von Ag^+ , Hydrolyseempfindlichkeit, Unbeständigkeit in protonenaktiven Lösungsmitteln, jenen der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$. Gegenüber jener ist $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ luftempfindlicher und besser löslich in Äther, Tetrahydrofuran und Benzol. In Petroläther und Pentan löst sie sich nicht.

b. Das Diäthylamino-bor-bis(manganpentacarbonyl)

Diäthylaminoborchlorid $\text{Ät}_2\text{NBCl}_2$ ist Vertreter eines Aminoborans, in dem zwei Cl-Atome gegen einen $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Rest austauschbar sind. Da Verbindungen vom Typ $\text{R}_2\text{N}(\text{X})\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ darstellbar sind (vgl. S. 44), wurde nun die Disubstitution am $\text{Ät}_2\text{NBCl}_2$ untersucht.

aa. Darstellung

Die Umsetzung von $\text{Ät}_2\text{NBCl}_2$ mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in Äther gemäß der Gleichung



führt zur nahezu quantitativen NaCl-Abscheidung (Versuch 39). Aus der Lösung ließ sich das in Benzol und Dioxan schwerlösliche, in Petroläther unlösliche Diäthylaminobor-bis(manganpentacarbonyl) in 71proz. Ausbeute isolieren.

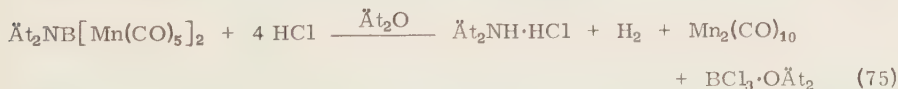
bb. Eigenschaften

Die geringe Löslichkeit der Verbindung in Benzol und Dioxan vereitelte die Molekulargewichtsbestimmung. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Dunkel-färbung, ohne daß ein Schmelzpunkt zu erkennen ist.

Bezüglich der Löslichkeiten und dem qualitativ-chemischen Verhalten gleicht die Substanz dem $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$.

Die Umsetzung mit überschüssigem Chlorwasserstoff in Äther liefert Mangan-carbonyl, Borchlorid-Ätherat und Diäthylammoniumchlorid (Versuch 40).

Die Gleichung



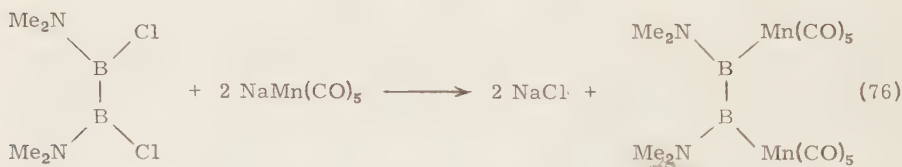
wird dem Versuchsergebnis gerecht. Quantitativ erfaßt wurden allerdings nur

$\text{Ät}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ (87 % d.Th.) und $\text{BCl}_3\cdot\text{OÄt}_2$ (95.2 % d.Th.) An Stelle des zu erwartenden Mangancarbonylwasserstoffes fiel Mangancarbonyl an, das wahrscheinlich durch Zersetzung des Hydrids entstanden ist.

c. Versuch zur Darstellung eines Bis(dimethylamino)-dibor-bis(manganpentacarbonyls)

Das Dimethylaminobor-bis(manganpentacarbonyl)

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß eine borständige Dialkylaminogruppe genügt, um zu isolierbaren Bor-Mangan-Verbindungen zu gelangen, wobei sogar zwei B-Mn-Bindungen im Molekül möglich sind. Die Synthese eines Bis(dimethylamino)-dibor-bis(manganpentacarbonyls) sollte zu der Frage beitragen, ob die B-B-Bindung der Belastung durch zwei sperrige $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppen standhält. Eine Umsetzung im Sinne der Gleichung



wird durch das Experiment nicht realisiert (Versuch 41). Als Reaktionsprodukte erhält man vielmehr die Disproportionierungsprodukte der erwarteten Diborverbindung, nämlich Dimethylaminobor-bis(manganpentacarbonyl) $\text{Me}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und ein nicht näher identifiziertes, öliges $(\text{BNMe}_2)_n$:



Bei welchem Reaktionsteilschritt die Disproportionierung der Dibor-Verbindung einsetzt, ist ungeklärt.

In Aussehen und Eigenschaften gleicht $\text{Me}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ der homologen Äthylverbindung (vgl. S. 45). Die orangefarbenen Nadelchen schmelzen unter Zersetzung ab 85° . Auf Grund der ungünstigen Löslichkeitseigenschaften konnte das Molekulargewicht nicht bestimmt werden.

3. Die Reaktion von Diphenylborchlorid mit Natriumpentacarbonylmanganat

Die bisher aufgeführten Versuche bestätigen die Arbeitshypothese zur Stabilisierung einer kovalenten 6-Bor-Mangan-Bindung. Danach genügt bereits eine einzige Dialkylaminogruppe je Boratom um zu isolierbaren Bor-Mangan-Verbindungen zu gelangen. Der Ersatz auch dieser Aminogruppe gegen einen Rest, der nur eine geringe oder praktisch keine Rückkoordinierung von Elektronen zum trigonal-planaren Boratom gestattet, müßte entweder zu sehr instabilen Bor-Mangan-Verbindungen Anlaß geben, oder aber deren Bildung auf Kosten stabilerer Systeme verhindern.

Deshalb wurde zur weiteren Überprüfung dieser Überlegungen die Darstellung eines Diphenylbor-manganpentacarbonyls $\text{Ph}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ versucht.

a. Die Isolierung eines "Diphenylbormangans" Ph_2BMn

Bringt man äquivalente Mengen Diphenylborchlorid Ph_2BCl und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in Äther oder THF zur Reaktion, so entsteht in etwa 25proz. Ausbeute eine CO-freie Verbindung, der Zusammensetzung Ph_2BMn oder $\text{Ph}_6\text{B}_2\text{Mn}_3$, also ein Decarbonylierungsprodukt von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Bei der Darstellung wird die Verbindung in Form feiner, verfilzter Nadelchen erhalten, die sich aus Petroläther oder aus Pentan umkristallisieren lassen. Die Rohausbeute lag manchmal bei 40 %, doch geht beim mehrmaligen Umkristallisieren viel Substanz verloren, da eine Kristallisation nur sehr langsam erfolgt (Versuch 42). In einigen Versuchen wurden nur minimale Ausbeuten an dieser Verbindung erzielt. Die restliche Substanz fällt in Form eines nicht näher definierten roten Öles an, das Mangancarbonyl neben Bor- und Phenylgruppen enthält.

b. Physikalische Eigenschaften des "Diphenylbormangans"

Die gefundene analytische Zusammensetzung der bei 216-218° schmelzenden, nicht luftempfindlichen Nadeln, die sich vorzüglich aus Pentan umkristallisieren lassen, ist nachfolgend den für die Formeln $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$ und $\text{Ph}_6\text{B}_2\text{Mn}_3$, gegenübergestellt:

$\text{Ph}_6\text{B}_2\text{Mn}_3$:	ber. C 66.62 %,	H 4.66 %,	Mn 25.39 %,	B 3.33 %,	Mol.Gew. 649.1
$\text{Ph}_4\text{B}_2\text{Mn}_2$:	ber. 65.52 %,	4.58 %,	24.98 %,	4.92 %,	Mol.Gew. 439.9
	gef. 66.98 %,	4.65 %,	25.75 %,	5.05 %,	Mol.Gew. 432.5

Das Molekulargewicht der Verbindung in Benzol sowie der nach verschiedenen Methoden bestimmte Bor-Wert sprechen für die Diphenylbormangan-Formulierung der Substanz. Die zu geringe Flüchtigkeit der Verbindung erlaubte keine massenspektroskopische Bestimmung des Molekulargewichtes. Bei höchster Empfindlichkeit konnte noch eine Massengruppe 311-313 identifiziert werden. Ein Bruchstück dieser Masse läßt sich aus den angeführten Formeln nicht ableiten. Möglicherweise handelte es sich bei dieser Massengruppe um eine Verunreinigung des Präparates +).

Das IR-Spektrum zeigt eindeutig die Abwesenheit von CO-Gruppen in dieser Verbindung an. Ansonsten ist es wenig charakteristisch und im wesentlichen durch die Banden der Phenylgruppen gekennzeichnet.

Die Protonenresonanzspektren zeigen Diamagnetismus der Verbindung an. Die Signalgruppen der Phenylprotonen sind in der Tabelle aufgeführt:

Tabelle 2 Signale der Phenylprotonen von Phenylbor-Verbindungen
(in Hz gegen TMS intern in CCl_4 -Lösung)

" $\text{Ph}_4\text{B}_2\text{Mn}_2$ "	-448	-489
Ph_2BCl	-448	-470
$\text{Ph}_2\text{B-O-BPh}_2$	-444	-470
BPh_3	-530	-540

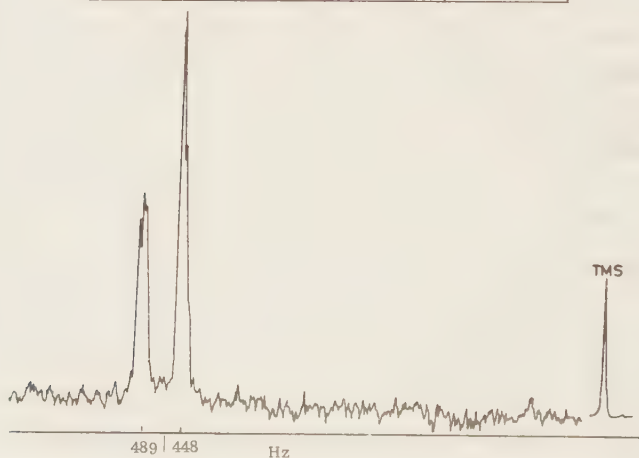


Abb. 9 PMR-Spektrum des "Diphenylbormangans"

Das Dipolmoment der Verbindung wurde bei 25° in Benzollösung zu 0.2 D bestimmt.

+) Herrn Dr. R.KÖSTER, MPI für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, danken wir für die Aufnahmen des Massenspektrogramms.

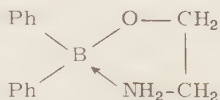
c. Chemische Eigenschaften des "Diphenylbormangans"

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 1 und 2 beschriebenen Verbindungen, die eine kovalente Bor-Mangan-Bindung enthalten, erweisen sich die Nadeln von $\text{Ph}_4\text{B}_2\text{Mn}_2$ als luftbeständig. Auch gegenüber Wasser und verdünnten Säuren ist die Verbindung inaktiv. Erst mit konzentrierten Säuren wird sie, insbesondere in der Wärme, zerstört.

Silbernitratlösung wird in wäßriger oder alkoholischer Lösung nicht reduziert.

HCl , NH_3 und Triphenylphosphin reagieren bei Raumtemperatur nicht.

Von Basen wird die Verbindung leichter als von Säuren angegriffen. So liefert der Abbau mit Aminoäthanol (Versuch 43) beim Erwärmen des Gemisches den Diphenylborsäure-aminoäthylester:



Das Ergebnis dieses Abbaus beweist das Vorliegen intakter Ph_2B -Gruppen im Molekül und dient als weiteres Argument zu Gunsten der Formulierung der Verbindung als $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$.

d. Diskussion einer möglichen Struktur von $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$

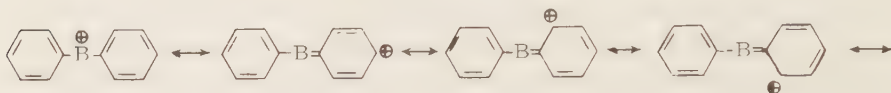
Die chemische Reaktionsträgheit der Verbindung schließt von vornherein Strukturformulierungen aus, die eine $\sigma\text{-B-Mn-}$ oder $\sigma\text{-Mn-Ph-}$ Gruppierung enthalten. Außerdem kann man aus dem Verhalten der Verbindung ableiten, daß weder das Bor- noch das Mangan-Atom einem nucleophilen oder elektrophilen Angriff leicht zugänglich sind. Damit scheiden Formulierungen wie



sicherlich aus der Betrachtung aus.

Zu einer zunächst überraschend wirkenden, aber dennoch sinnvollen Struktur gelangt man über eine Betrachtung des Reaktionsablaufes der Umsetzung von Ph_2BCl mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$.

Für das durch Chloridabspaltung aus Ph_2BCl mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ entstehende Ph_2B^- -Kation hat man wegen der möglichen Mesomerie eine endliche Lebensdauer zu



erwarten. Für die Bildung der Verbindung $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$ muß das Ph_2B^- -Kation von entscheidender Bedeutung sein.

Das Manganatom im $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ ist negativ einwertig. Diese Ladung kompensiert jene des Ph_2B^- -Kations. Andererseits sind die 5 π -Elektronenpaare der Phenylgruppen im Ph_2B^- -Kation als Donorfunktion den 5 CO-Gruppen im $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ -Anion äquivalent, d.h. durch Wechselwirkung könnten die 5 CO-Gruppen durch π -Komplexbildung vom Mn-Atom verdrängt werden. Aus sterischen Gründen wäre ein Ph_2BMn jedoch instabil. Hingegen kann unter der Annahme von sp^2 -Hybridisierung am Boratom, durch Dimerisierung von Ph_2BMn -Einheiten eine Struktur konstruiert werden, die zu einem resonanzfähigen System führt.



Man muß dabei annehmen, daß die p_z -Orbitale der Boratome mit dem π -System der Phenylgruppen in Wechselwirkung stehen und daß dadurch die sonst bei π -Komplexen zu beobachtenden chemischen Verschiebungen der Protonen rückgängig gemacht werden. Schließlich können die Bor- p_y -Orbitale mit d-Orbitalen der Metalle überlappen, so daß auf diese Weise alle Bor-Orbitale an der Bindung teilhaben. Dadurch könnten die sterisch nicht abgeschirmten Boratome dem nucleophilen Angriff einigen Widerstand entgegensetzen. Man darf bei dieser Betrachtung aber nicht vergessen, daß bei einer Änderung der Geometrie am Boratom, z.B. wenn es durch Addition eines nucleophilen Teilchens in einen trigonal-planaren Zustand übergehen muß, das gesamte Molekülsystem zusammenbrechen wird, weil dann die Voraussetzungen für ein stabiles Molekül verloren gehen. Somit ließe sich mit diesem Strukturmodell auch die chemische Stabilität der Substanz verbinden. Desgleichen folgt der Diamagnetismus und das kleine Dipolmoment aus dieser Annahme.

Es soll hier betont werden, daß es sich bei obiger Molekülstruktur um einen Vorschlag für $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$ handelt, die mit den beobachteten Eigenschaften weitgehend im Einklang ist. Man sollte jedoch bei einer derartigen Struktur z.B. eine höhere Flüchtigkeit erwarten als gefunden wurde. Eine endgültige Entscheidung der Strukturfrage kann hier wohl nur die Röntgenstrukturanalyse liefern, die z.Zt. im Birkbeck College Crystallography Laboratory in London im Gange ist.

Die vorläufigen Ergebnisse dieser Untersuchungen stehen im Widerspruch zu obiger Strukturvorstellung. Nach den Untersuchungen von G.J.BULLEN ⁺⁾ besitzt die Verbindung Pseudo-Dreifachsymmetrie. Die Kristallnadeln besitzen einen sechseckigen Querschnitt. Dies spricht für das Vorhandensein von BPh_3 -Gruppen und das aus der Dimension der Elementarzelle abgeleitete Molekulargewicht entspricht der Formel $\text{Ph}_6\text{B}_2\text{Mn}_3$. Für eine Formel dieser Art stößt man bei der Formulierung von π -Komplexen auf große Schwierigkeiten. Der Abstand der Phenylgruppen untereinander beträgt etwa $3.6 \text{ \AA}$ und bietet damit dem Mangan-Atom genügend Raum. Im Falle des Dibenzolchroms wurde der Abstand der Benzolmoleküle zu $3.4 \text{ \AA}$ gefunden.

Aus den bisherigen Untersuchungen leitet BULLEN ⁺⁾ nachstehende vorläufige Struktur ab

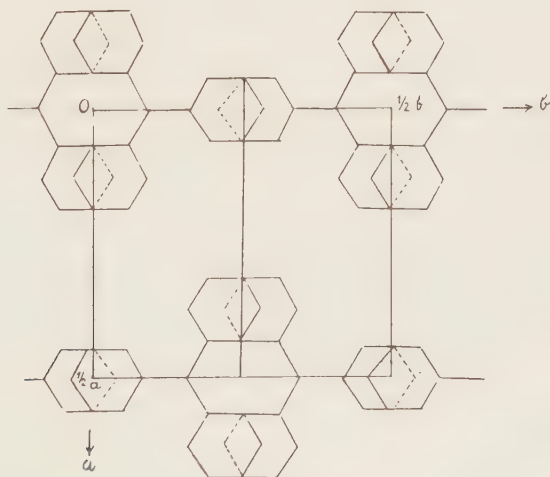


Abb. 10 Struktur des "Ph₂BMn" nach BULLEN

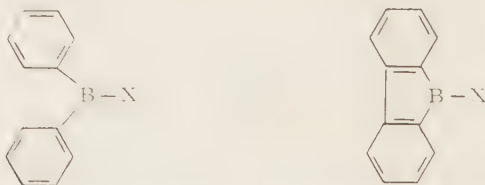
⁺⁾ Privatmitteilung an H.NÖTH

Die geringe Raumerfüllung der Einheitszelle ist auffallend und mit der geringen Dichte (1.16 g cm^3) verträglich. Mit der polymeren Struktur wäre zwar, wenn man von den Schwierigkeiten in der Behandlung des Bindungsproblems absieht, die geringe Flüchtigkeit verträglich, nicht aber die gute Löslichkeit in Benzol mit einem nur mit der Formel $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$ verträglichen Molekulargewicht.

Das Strukturproblem dieser interessanten Verbindung ist damit also noch offen. Wegen der schweren Zugänglichkeit der Verbindung war ein umfassenderes Studium bisher noch nicht möglich. Für die Sonderstellung dieser Verbindung sprechen jedoch eine Reihe weiterer Versuche und Befunde, die auf S. 71 diskutiert werden.

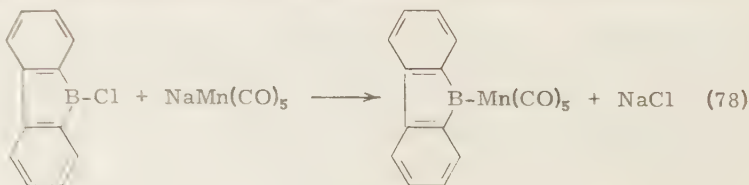
4. Das 9-Manganpentacarbonyl-borafluoren

Die abgeleitete Strukturvorstellung für die Verbindung Ph_2BMn erfordert ein sp^2 -hybridisiertes B-Atom, damit eine lineare Einstellung der beiden Phenylgruppen möglich ist. Wird diese verhindert, so dürfte eine ähnlich gebaute Verbindung nicht auftreten. Eine lineare Einstellung von zwei Phenylresten kann man unterbinden, wenn man vom Diphenylborsystem zu dem von R. KÖSTER und G. BENEDIKT⁴⁹ entdeckten 9-Borafluorensystem übergeht:



Die physikalischen Eigenschaften der 9-Borafluorene legen nahe, daß das B-Atom in das π -System dieser Verbindungen mit einbezogen wird. Deshalb sollte auch eine Bor-Mangan-Verbindung des 9-Borafluorensystems darstellbar sein.

In glatter Reaktion entsteht bei der Umsetzung von 9-Chlor-borafluoren mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$



das kristalline, hellrote 9-Manganpentacarbonyl-borafluoren in 68.8proz. Ausbeute. Es ist verhältnismäßig luftstabil und zeigt gegenüber Oxydationsmitteln das für Bor-Mangan-Verbindungen typische Verhalten. Die Verbindung löst sich in Äther und THF gut. In Benzol war die Löslichkeit für eine verlässliche Molekulargewichtsbestimmung zu gering (Versuch 44).

Die thermische Stabilität der Verbindung ist nicht sonderlich ausgeprägt, so daß kein scharfer Schmelz- oder Zersetzungspunkt angegeben werden kann.

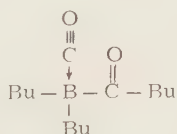
5. Die Reaktion von Dibutylborchlorid mit Natriumpentacarbonylmanganat(-I)

Die Ausführungen auf S. 47 ff zeigen, daß ein Diphenylbor-manganpentacarbonyl unter den beschriebenen Bedingungen nicht darstellbar ist, obgleich zwischen dem π -System der Phenylgruppen und dem Boratom eine ähnliche, wenngleich schwächere Wechselwirkung möglich ist wie zwischen dem N-Elektronenpaar und dem Boratom in den Aminoboranen. Die Alkylgruppen vermögen nur mehr induktiv als "Elektronenlieferant" zu wirken. Die Beteiligung des Bor- p_z -Orbitals an der Bindung unterbleibt. Man könnte deshalb erwarten, daß ein nach



dargestelltes Dibutylbor-manganpentacarbonyl instabil ist und sich in stabilere Folgeprodukte umwandelt.

Die Umsetzung entsprechend Gl. (79) führt in Äther zur quantitativen NaCl-Abscheidung. An Stelle eines Dibutylbor-mangancarbonyls fällt $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 75proz. Ausbeute an, sowie wenige Prozente eines B- und Mn-haltigen Festproduktes, dessen analytisch ermittelte Zusammensetzung einem $\text{C}_8\text{H}_9\text{BMn}_2\text{O}_{10}$ nahekommt. Als weiteres Hauptprodukt entsteht eine destillierbare, gelbe Flüssigkeit der Zusammensetzung und Molekülgröße $\text{BBu}_3 \cdot 2\text{CO}$ (Versuch 45). Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt zwei Carbonylbanden bei 2025 und 1725 cm^{-1} , die danach einer $\text{C}\equiv\text{O}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe zugeschrieben werden können. Das läßt den Schluß auf eine Struktur folgender Art zu:



Da weder BBu_3 mit CO bei Normaltemperatur reagiert, noch $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bei 100-150° (Versuch 46), muß man annehmen, daß das Bu_2B -Fragment, das bei der Reaktion nach Gl. (79) auftreten wird, von Mangancarbonyl oder $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ CO ablöst, wobei ein weiteres Bu_2B -Fragment eine Butylgruppe an das CO-haltige Bu_2B abgibt. Möglicherweise entsteht die Verbindung auch über $\text{Bu}_2\text{B-BBu}_2$, das sich durch Disproportionierung von zunächst entstandenem $\text{Bu}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ bildet:

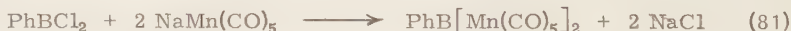


Auf diese Weise erklärte sich auch die Bildung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Die gelbe Flüssigkeit verändert sich bei der wiederholten Destillation, da die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bande im IR-Spektrum dabei an Intensität verliert um schließlich ganz zu verschwinden. Die Verbindung wurde allerdings nicht eingehender untersucht, da das Hauptaugenmerk auf die Isolierung der Bor-Mangan-Verbindung gerichtet war.

6. Das Phenylbor-bis(manganpentacarbonyl)

Setzt man äquimolare Mengen Phenylbordichlorid mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in Äther um, so bildet sich nach



orangerotes Phenylbor-bis(manganpentacarbonyl) in etwa 50proz. Ausbeute. Das sehr reduktions- und luftempfindliche Produkt zersetzt sich oberhalb von 100°. Es löst sich in Äther und THF, während die Löslichkeit in Benzol und Petroläther gering ist (Versuch 47).

Die Verbindung kristallisiert aus einer konzentrierten Ätherlösung langsam aus. Mit Petroläther fällt sie aus der Ätherlösung als rotes Öl aus, das sich zum orangeroten Produkt verfestigen läßt.

Das Phenylbor-bis(manganpentacarbonyl) ist ein weiterer Vertreter einer Verbindung mit zwei B-Mn-Bindungen im Molekül. Die relativ große thermische Stabilität ist im Lichte der bisherigen Ergebnisse überraschend. Man kann sie jedoch darauf zurückführen, daß die Phenylgruppe Elektronen zum Boratom rückkoordiniert und so die Elektronendichte am Boratom erhöht. Die Verbindung wurde nicht näher untersucht.

7. Versuche zur Darstellung von $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$, $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$
und $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$

Es wurde bereits erwähnt, daß das aus dem Reaktionsverlauf gefolgerte Zwischenprodukt $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ bei der Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit Chlorwasserstoff nicht isoliert werden konnte (vgl. S. 41). Auch die Synthese aus BCl_3 und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ nach



gelingt nicht (Versuch 48).

Die Aufarbeitung der Lösung lieferte neben NaCl nur $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Auch bei der Reaktion von BCl_3 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ im Molverhältnis 1 : 2 gemäß



läßt sich keine Bor-Mangan-Verbindung isolieren. Neben einer nahezu quantitativen NaCl -Ausbeute fiel $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 91proz. Ausbeute an (Versuch 49).

Dies legt eine Reaktion nach



nahe. Das Bor(I)-chlorid, das sicherlich polymerer Natur ist, konnte jedoch nicht gefaßt werden.

Diese im Hinblick auf die Synthese von Bor-Mangan-Verbindungen negativ verlaufenen Reaktionen scheinen aber andererseits die Arbeitshypothese zu bestätigen, denn bei B-gebundenen Cl-Atomen überwiegt der induktive Effekt den mesomeren, weshalb das Boratom an Elektronen verarmt. Dadurch werden Umlagerungen und Ligandenaustauschreaktionen gefördert.

Um so überraschender war es daher, als bei einer gemäß



angesetzten Umsetzung, nicht nur $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sondern ein in THF lösliches, in Äther aber schwer lösliches hellgelbes, kristallines Produkt anfiel, das sich auf Grund der Bor- und Mangananalyse als das in der Gl. (85) formulierte Bor-tris(manganpentacarbonyl) erwies (Versuch 50).

Der Mangangehalt der Verbindung unterscheidet sich allerdings nur sehr wenig von dem des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und der Borgehalt ist unter den gegebenen Umständen schwierig mit genügend großer Exaktheit zu ermitteln. Jedoch unterscheidet sich die Substanz in ihren Eigenschaften genügend vom $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. So löst sie sich im Gegensatz zu $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ nur sehr wenig in Benzol und Dioxan. Molekulargewichtsbestimmungen, die das analytische Ergebnis bestätigen könnten, ließen sich deshalb nicht durchführen.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Produkt bereits bei 100° , während $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bei $154\text{--}155^\circ$ schmilzt. Bei der Zersetzung sublimierte etwas $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ab.

Silbernitrat wird sofort zu Ag reduziert. Die Hydrolyse verläuft unter Gasentwicklung (H_2 , CO), wobei Manganhydroxid ausfällt. Der niedrige Zersetzungspunkt der Verbindung läßt auf nur schwache B-Mn-Bindungen schließen. Das Boratom ist mutmaßlich in dieser Verbindung trigonal-planar von $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Resten umhüllt. Diese Umhüllung scheint das Boratom aber wenig abzuschirmen, da die Hydrolyse so leicht vonstatten geht.

Die Stabilität der Verbindung kann aus der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Hypothese zunächst noch nicht gedeutet werden. Es sind deshalb offensichtlich noch andere Faktoren zu berücksichtigen. Ein Faktor könnte z.B. sterischer Art sein, da die $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppen das B-Atom immerhin so stark abschirmen könnten, daß der vierbindige Übergangszustand der Ligandenaustauschreaktion die z.B. nach



zum Mangancarbonyl führt nur unter einem großen Energieaufwand erreicht wird.

8. Das Natrium-pentacarbonylmanganyl-triphenyl-borat

In der Reihe der Bor-Mangan-Verbindungen mit einem $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Rest sind offenbar nur jene Verbindungen stabil, deren borständige Liganden die Elektronendichte am Boratom erhöhen und so Ligandenaustauschreaktionen verhindern. Bei diesen Austauschreaktionen wird ein vierbindiger Zwischenzustand des Boratoms durchlaufen. Diesen Zustand sollte man blockieren können, wenn man von vorneherein für ein vierbindiges Boratom sorgt.

Das Anion $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ ist als LEWIS-Base anzusehen. Es verfügt über ein freies Metallelektronenpaar. Die Reaktion mit einer LEWIS-Säure sollte entsprechende

Salze liefern. Als Prototyp wurde die Reaktion von Triphenylbor mit NaMn(CO)_5 untersucht. Die Umsetzung nach



liefert in Tetrahydrofuran glatt das Addukt (Versuch 51). Es ist in THF löslich, fällt beim Entfernen des Lösungsmittels als Öl an und kann aus der konzentrierten Lösung mit Pentan als Pulver gefällt werden. Die Verbindung ist luftempfindlich und zeigt reduzierende Eigenschaften.

Analoge Versuche mit Tributylbor als LEWIS-Säure führten nur zu öligen, nicht kristallisierbaren Substanzen. BH_3 -Addukte an NaMn(CO)_5 und $\text{NaMn(CO)}_4\text{PPh}_3$ wurden in jüngster Zeit von G.W. PARSHALL⁵⁰ beschrieben.

III. Synthese und Reaktivität von Bor-Mangantetracarbonyl-triphenylphosphin-Verbindungen

Die bisher beschriebenen Bor-Mangan-Verbindungen enthielten alle eine Mn(CO)_5 -Gruppe. Die Arbeitshypothese (vgl. S. 34) läßt aber erwarten, daß Änderungen in der Elektronenhülle um das Metallatom ebenfalls von Einfluß auf die Stabilität der Bor-Metall-Bindung sein können. So führt die Substitution einer CO-Gruppe im $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn(CO)}_5$ durch PPh_3 zu einem $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$, dem größere thermische Stabilität als der Ausgangsverbindung zukommt. Es war deshalb naheliegend, diese mit Triphenylphosphin substituierte Bor-Mangan-Verbindung nach einer anderen Methode zu synthetisieren. Die Darstellung weiterer Bor-Mangan-Verbindungen mit der $\text{Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$ -Gruppe sollte über den Substituenteneinfluß der übrigen borständigen Gruppen auf die Bor-Mangan-Bindung Aufschluß geben.

1. Das Bis(dimethylamino)-bor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin

Triphenylphosphin ersetzt bei 120° leicht eine CO-Gruppe im Mangancarbonyl. Es entsteht paramagnetisches, monomeres Mangantetracarbonyl-triphenylphosphin⁵¹:



Dessen Reduktion mit Natriumamalgam ergibt $\text{NaMn(CO)}_4\text{PPh}_3$, das durch Umsetzung mit entsprechenden Borchloriden $\text{X}_3\text{-nBCl}_n$ die zugehörigen Bor-Mangan-Verbindungen liefern könnte.

a. Darstellung

Außer durch die erwähnte Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ mit PPh_3 (vgl. Versuch 36) wird Bis(dimethylamino)-bor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin in 70-80proz. Ausbeute nach



erhalten (Versuch 52).

Obwohl weder $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ noch das Salz $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in Äther gut löslich sind, hat sich die Reduktion des Carbonyls und die anschließende Umsetzung in Äther besser bewährt als die in THF, da reinere Produkte erhalten werden.

b. Physikalische Eigenschaften

Das gelbe, kristalline $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ schmilzt bei 125° und besitzt ein Dipolmoment von 4.1 D (gemessen in Benzol bei 25°).

In Benzol löst es sich entsprechend seinem Formelgewicht. Die Löslichkeit in Tetrahydrofuran ist besser als in Äther. Aus Pentan und Petroläther kann die Verbindung umkristallisiert werden.

Das IR-Spektrum weist im CO-Valenzschwingungsbereich 5 Banden bei 2066, 2028, 1953, 1915 und 1845 cm^{-1} auf. Davon sind alle bis auf die vierte von beträchtlicher Stärke. Die Ausgangsverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ zeigt im IR-Spektrum hingegen nur drei starke Banden, was mit einer trigonal-bipyramidalen Struktur für diese Verbindung verträglich ist⁵¹. Das Triphenylphosphinmolekül nimmt dabei eine Spitzenposition ein.

Für das Bis(dimethylamino)-bor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin ist jedoch eine oktaedrische Anordnung der Gruppen um das Manganatom zu vermuten. In diesem Falle hat man cis-trans-Isomere zu erwarten (s. Abb. 11).

Für ein cis- $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ sind auf Grund der Gruppensymmetrie 4 IR-aktive CO-Valenzschwingungen zu erwarten, ($2 A_1$, B_1 und B_2), während bei trans-Konfiguration nur eine CO-Valenzschwingung (in E_g) IR-aktiv sein sollte. Auch wenn man annimmt, daß die Bedingungen der lokalen Symmetrie nicht erfüllt sind, d.h. wenn man nicht die C_s -Symmetrie (für cis-Konfiguration) oder C_{4v} -Symmetrie (für trans-Konfiguration) betrachtet (wobei PPh_3 und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ als Punktgruppen anzusehen sind), sondern die Gesamtsymmetrie der Moleküle, können bei trans-Konfiguration nicht mehr als 3 CO-Valenzschwingungen erwartet werden. Daher legen die beobachteten 5 IR-aktiven

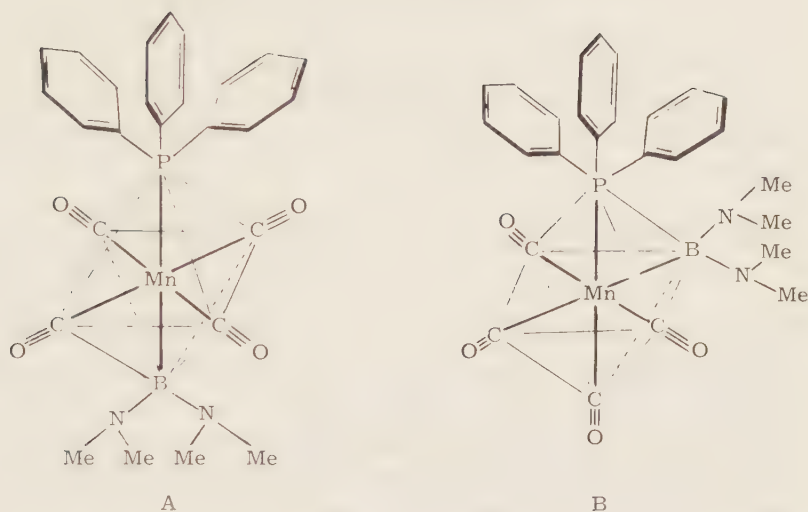


Abb. 11 Das Bis(dimethylamino)-bor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin.
(A) trans-Konfiguration, (B) cis-Konfiguration

CO-Banden die Struktur eines cis-Bis(dimethylamino)-bor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphins nahe. Das beobachtete Dipolmoment ist mit dieser Struktur verträglich.

c. Chemische Eigenschaften

(Me₂N)₂B-Mn(CO)₄PPh₃ ist im Vergleich zu (Me₂N)₂B-Mn(CO)₅ gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit wesentlich beständiger. Letzteres mag an dem ausgeprägten hydrophoben Charakter der Verbindung liegen. Zur Hydrolyse der Verbindung ist deshalb ein Lösungsvermittler (THF etc.) erforderlich. Silbernitratlösungen werden sofort zu elementarem Silber reduziert.

aa. Reaktion mit Brom

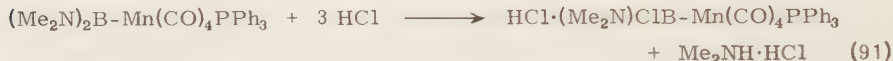
Die Spaltung der B-Mn-Bindung von (Me₂N)₂B-Mn(CO)₄PPh₃ durch Brom verläuft in Analogie zu Gl. (66) unter Bildung von Bis(dimethylamino)-borbromid und Tetracarbonyl-triphenylphosphin-manganbromid:



Wie beim $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ kann diese Reaktion als Beweis für das Vorliegen einer Bor-Mangan-Bindung angesehen werden (Versuch 53).

bb. Reaktion mit Chlorwasserstoff

Bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorwasserstoff auf $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in Äther fällt 1 Mol Dimethylammoniumchlorid entsprechend der Gleichung



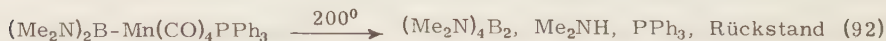
aus. Die Ätherlösung enthält ein $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (Versuch 54).

Es ist überraschend, daß unter denselben Bedingungen, bei denen die B-Mn-Bindung im $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ durch HCl geöffnet wird, diese bei der triphenylphosphinsubstituierten Verbindung intakt bleibt. Dies zeugt von einer größeren Stabilität der B-Mn-Bindung in dieser Verbindung. Möglicherweise ist die stärkere sterische Abschirmung des Boratoms, welche die cis-Konfiguration ermöglicht, hierfür verantwortlich.

Die Verbindung $\text{HCl} \cdot (\text{Me}_2\text{N})\text{ClB-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ ist als Dimethylaminaddukt an ein Dichlorbor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ aufzufassen.

cc. Thermische Zersetzung

Bis(dimethylamino)-bor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ zersetzt sich bei 200° im Ölpumpenvakuum nicht nur zu $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{B}_2$, in Analogie zu Gl. (72), sondern es entstehen noch Me_2NH und PPh_3 (Versuch 55):



Hingegen konnte das Mangantetracarbonyl-triphenylphosphin, welches bei einer Zersetzung nach



entstehen sollte, nicht nachgewiesen werden. Vielmehr erhält man einen braunen, pulverigen Rückstand, der nicht näher zu identifizieren war, der jedoch sowohl Bor und Phosphor (qualitativ) als auch Mangan und CO-Gruppen enthält.

Diese Pyrolyse weist ebenfalls auf die große Stabilität der Bor-Mangan-Bindung in dieser Verbindung hin, da der Zerfall im Vergleich zum $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ erst bei einer um ca. 100° höheren Temperatur merklich ist und nicht nur zu zwei einfachen Bruchstücken führt. Wahrscheinlich bildet sich unter Beibehaltung von B-Mn-Bindungen unter Abspaltung von $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{B}_2$ und PPh_3 ein in organischen Lösungsmitteln unlösliches Polymeres unbekannter Struktur.

2. Diphenylbor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin

Der Ersatz von CO gegen den stärkeren Donor Triphenylphosphin im $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ beeinflusst nicht nur die Löslichkeitsverhältnisse günstig, sondern scheint zu einer Verfestigung der Bor-Mangan-Bindung zu führen. Im Falle der Umsetzung von Ph_2BCl mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ (vgl. S. 47) läßt sich eine Bor und Mangan enthaltende CO-Gruppen-freie Verbindung isolieren, für die eine π -Komplexstruktur vorgeschlagen wurde. Danach müßten die π -Elektronenpaare der Ph_2B -Gruppen die CO-Gruppen vom Manganatom verdrängen. Wenn jedoch im $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ -Anion das PPh_3 -Molekül genügend stark gebunden ist, dann könnten nur 4 CO-Gruppen verdrängt werden. Die Ausbildung eines π -Systems mit Ph_2B -Gruppen wäre dann nicht möglich. Folglich sollte sich dann eine "normale" Bor-Mangan-Verbindung, ein $\text{Ph}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ bilden. Diese Überlegung wurde durch die Versuche bestätigt.

a. Darstellung

Setzt man Natrium-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit der äquivalenten Menge Diphenylborchlorid in Äther um, dann entsteht in guter Ausbeute Diphenylbor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin (Versuch 56):



Die Ausbeute beträgt meist etwa 50 % d.Th. Durch sorgfältigere Aufarbeitung läßt sich die Ausbeute auf 60 % steigern.

b. Eigenschaften und Struktur

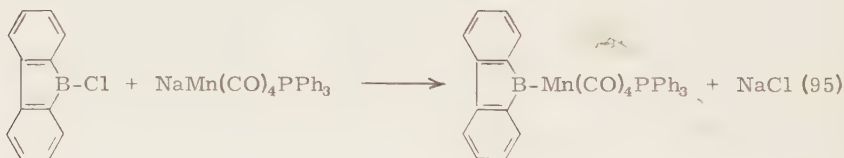
Aus Pentan und Petroläther umkristallisiertes $\text{Ph}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ löst sich in Benzol monomer und schmilzt bei 120° . In seiner Löslichkeit lehnt es sich eng an $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ an. Auch bezüglich des Einflusses von Luft und

Feuchtigkeit ähnelt es dieser Verbindung. Von einer eingehenden Untersuchung der chemischen Eigenschaften wurde abgesehen.

Im IR-Spektrum der Verbindung finden sich 5 CO-Valenzschwingungsbanden. Sie liegen bei 2066, 2041, 1988, 1972 und 1953 cm^{-1} . Die Bande bei 2041 cm^{-1} ist nur schwach, die restlichen sind stark bis mittelstark. Danach dürften in dieser Verbindung die Ph_2B - und die PPh_3 -Gruppe in cis-Stellung um das oktaedrisch koordinierte Manganatom stehen. Das in Benzol bei 25° gemessene Dipolmoment von 4.6 D ist mit dieser Konfiguration verträglich.

3. Das 9-Mangantetracarbonyl-triphenylphosphin-borafluoren

Das Ph_2B -Kation, wie obiges Ergebnis lehrt, nicht in der Lage, CO und PPh_3 vom $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ -Anion zu verdrängen. Da andererseits bereits bei der Umsetzung von 9-Chlor-borafluoren mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ die entsprechende Bor-Mangan-Verbindung resultiert, verspricht die Umsetzung dieses Borchlorides mit $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ wieder zu einer Bor-Mangan-Verbindung zu führen. In der Tat fällt gemäß



das 9-Mangantetracarbonyl-triphenylphosphin-borafluoren in goldgelben Kristallen in 52.4proz. Ausbeute an (Versuch 57). Bei 120° beginnt die Zersetzung der bei 140° schmelzenden Verbindung.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt im CO-Valenzschwingungsbereich 7 Banden bei 2092, 2061, 2028, 1976, 1945, 1908 und 1845 cm^{-1} , von denen jene bei 1976, 1945 und 1908 cm^{-1} sehr stark sind. Da sich weder das Schmelzverhalten noch das IR-Spektrum nach Chromatographie an Al_2O_3 der chromatographierten Verbindung von dem umkristallisierten Produkt unterscheidet, dürfte es sich bei der Verbindung nicht um ein Gemisch von cis- und trans-Isomeren handeln. Die Vielzahl der CO-Banden legt wiederum cis-Konfiguration nahe.

4. Das Dibutylbor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin

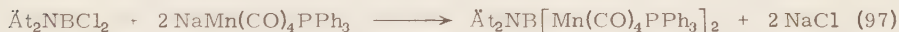
Am Boratom gebundene Butylgruppen und 5 CO-Gruppen am Manganatom können eine Bor-Mangan-Bindung nicht stabilisieren. Das System weicht unter Bildung anderer Produkte aus (vgl. S. 53). Dibutylborchlorid und $\text{NaMn(CO)}_4\text{PPh}_3$ reagieren hingegen glatt zu einem $\text{Bu}_2\text{B-Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$ (Versuch 58):



Die gelbe, feinkristalline Verbindung, die nur in relativ geringen Ausbeuten (32,8 % d.Th.) gebildet wird, zersetzt sich ab 100° und hat im übrigen ähnliche Eigenschaften wie die besprochenen analogen Verbindungen. Die Anwesenheit einer Bor-Mangan-Bindung zeigt sich in der Abscheidung von metallischem Silber aus einer AgNO_3 -Lösung. Die Löslichkeit nimmt mit der Polarität des Lösungsmittels zu. In Benzol löst sie sich monomer.

5. Das Diäthylaminobor-bis(mangantetracarbonyl-triphenylphosphin)

Der im Vergleich zu $(\text{CO})_5\text{Mn}$ größere Raumbedarf des $\text{Ph}_3\text{P(CO)}_4\text{Mn}$ -Restes könnte die Bildung von Verbindungen unterbinden, die zwei oder gar drei derartiger Reste am Boratom gebunden enthalten. Deshalb wurde gemäß



Diäthylaminoborchlorid mit dem triphenylphosphinsubstituierten Carbonylmanganat in Äther umgesetzt (Versuch 59). Die sich bei 120° zersetzende, gelbe Verbindung löst sich in Benzol monomer.

Die Sperrigkeit der PPh_3 -Gruppe erlaubt die Konfiguration (A) nicht. Wahrscheinlich stehen sich die PPh_3 -Reste gegenüber, wie es der Strukturvorschlag (B) zeigt. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, daß auch in dieser Verbindung das Boratom zur PPh_3 -Gruppe in cis-Stellung steht, wie dies bei den anderen, bisher beschriebenen Bor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin-Verbindungen der Fall ist.

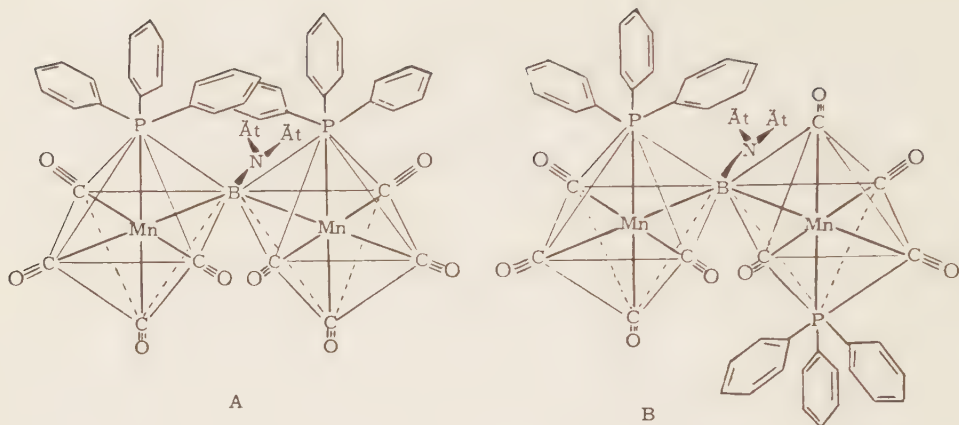


Abb. 12 Strukturvorschlag für das $\text{At}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$

6. Das Dichlorbor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin

Die Ergebnisse der in den Abschnitten III. 2 und 4 beschriebenen Versuche deuten an, daß im Falle von mit PPh_3 substituierten Mangancarbonylat auch dann stabile Bor-Mangan-Verbindungen resultieren, wenn die übrigen Liganden nur eine geringe oder keine Möglichkeit zur Rückkoordinierung von Elektronen zum Boratom besitzen. Dies legt nahe, auch die Synthese eines $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ anzugehen, die im Falle der unsubstituierten Verbindung $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ nicht gelang.

a. Darstellung

Bortrichlorid und Natrium-tetracarbonylo-triphenylphosphin-manganat(-I) setzen sich in Äther glatt nach



um (Versuch 60). Aus dem Reaktionsgemisch ist das Dichlor-bor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin in 60proz. Ausbeute abzutrennen. Bei der Reaktion

nach Gl. (98) ist von entscheidender Bedeutung, daß das Borchlorid (in Form einer Ätherlösung) rasch mit dem Na-Salz zur Reaktion kommt, damit die Bildung von Produkten wie $\text{Cl}_2\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ und $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_3$ zurückgedrängt wird [†]).

b. Physikalische Eigenschaften

$\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ kristallisiert aus einer Pentanlösung in zitronengelben Kristallen aus, die sich zwischen 110 und 120° unter Schmelzen zu zersetzen beginnen. Bei dieser Zersetzung scheint ein Polymerprodukt zu entstehen, das dann erst wieder bei 225-230° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmilzt.

Das $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, das sich in Benzol monomer löst, ist erstaunlicherweise gegen Luft- und Feuchtigkeitseinfluß sehr stabil. So bedarf es zur Hydrolyse längeren Kochens in Lauge.

In der Löslichkeit schließt sich die Verbindung den bereits beschriebenen im wesentlichen an.

Das IR-Spektrum von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ weist im CO-Valenzschwingungsbereich 4 starke Banden bei 2092, 2062, 1968 und 1949 cm^{-1} auf, sowie zwei schwache Banden bei 1984 und 1912 cm^{-1} . Dieser Befund spricht wieder für eine cis-Stellung der Cl_2B - und der PPh_3 -Gruppe zueinander.

c. Chemische Eigenschaften

Die relativ große hydrolytische Stabilität des monomeren $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, die zum Teil sicherlich durch den hydrophoben Charakter der Verbindung bedingt wird, ist überraschend. In Gegenwart eines Lösungsvermittlers erfolgt die Hydrolyse bereitwilliger, aber bei weitem nicht so heftig als bei anderen monomeren Borchloriden XBCl_2 . Silbernitrat wird sofort zu Silber reduziert.

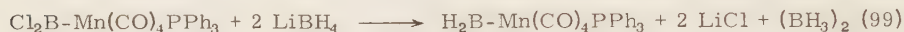
Die Reaktionsfähigkeit der B-Cl-Bindung erlaubt die Synthese weiterer Bor-Mangan-Verbindungen aus $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

[†]) Möglicherweise liefert die Zugabe einer $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ -Suspension in Äther zu vorgelegtem BCl_3 bessere Ausbeuten an der Bor-Mangan-Verbindung.

aa. Reaktion mit Lithiumboranat und Lithiumhydrid

Die Hydrierung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit einem geeigneten Reduktionsmittel sollte zu einem $\text{H}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ führen. In homogener Phase läßt sich mit LiBH_4 , in heterogener mit LiH arbeiten. Von der Verwendung von LiAlH_4 als Hydrierungsmittel wurde abgesehen, da durch seine im Vergleich zu LiBH_4 stärkere Reduktionskraft auch das Carbonylsystem angegriffen werden könnte.

Die erwartete Umsetzung



fand jedoch nicht statt (Versuch 61). Zwar bildet sich sehr rasch ätherunlösliches LiCl in praktisch quantitativer Ausbeute, an Stelle von $\text{H}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ fällt jedoch nur $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ an. Dieses Ergebnis legt nahe, daß ein $\text{H}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ instabil ist und z.B. nach

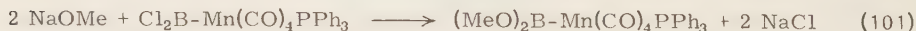


zerfällt. Diboran-4 existiert nicht und zerfällt wohl in $(\text{BH}_3)_2$ und höhere Borwasserstoffe. Bei den mit nur geringen Mengen durchgeführten Versuchen ließen sich diese Borwasserstoffe jedoch nicht identifizieren.

Die Hydrierung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in Äther mit LiH lieferte ebenfalls nur $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (Versuch 62).

bb. Reaktion mit Natriummethylat

Da sowohl ein $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ als auch ein $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ isolierbar ist, müßten auch Bor-Mangan-Verbindungen, in denen ein Element der VI. Gruppe am Boratom gebunden ist, existenzfähig sein. Tatsächlich läßt sich ein $(\text{MeO})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ bei der Einwirkung von NaOMe auf $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ gemäß



in 76.2proz. Ausbeute isolieren (Versuch 63).

Bezüglich seiner Reduktionswirkung, Stabilität und Löslichkeit gleicht diese Verbindung den übrigen Verbindungen dieser Art. Beim Kochen in abs. Methanol verändert es sich nicht. Die B-Mn-Bindung wird also unter diesen Bedingungen nicht angegriffen.

7 CO-Banden im IR-Spektrum von $(\text{MeO})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ bei 2065, 2020, 2000, 1984, 1957, 1942 und 1908 cm^{-1} , von denen jene bei 2065, 2000, 1984 und 1942 cm^{-1} schwach sind, weisen wieder auf die cis-Konfiguration der Verbindung hin.

cc. Reaktion mit Dimethylamin

Die vollständige Dimethylaminolyse von $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ sollte die bereits bekannte Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ ergeben, die partielle jedoch ein $(\text{Me}_2\text{N})\text{ClB-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.



Entsprechend Gl. (102) führt die in Äther durchgeführte Reaktion zu einem stabilen Dimethylamino-chlor-bor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin vom Schmelzpunkt $135-140^\circ$. Die Verbindung zeigt, wie viele gemischten Dimethylaminoborane vom Typ Me_2NBXY keine Neigung zur Disproportionierung in die symmetrischen Glieder $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ und $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (Versuch 64).

7. Das Monochlorbor-bis(mangantetracarbonyl-triphenylphosphin)

Die Verbindungen $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ und $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ legen die Existenz von $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ nahe. Ihre Synthese bereitete keine Schwierigkeiten.

a. Darstellung

Versetzt man eine Suspension von $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in Äther rasch mit der nach Gleichung



erforderlichen Menge BCl_3 , so bildet sich in rascher Reaktion farbloses, unlösliches NaCl . Aus der gelben Lösung läßt sich $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ in ungefähr 66proz. Ausbeute isolieren (Versuch 65).

Die Verwendung von THF als Lösungsmittel ist wegen der rasch erfolgenden Spaltung dieses Äthers durch BCl_3 nicht möglich.

b. Physikalische Eigenschaften und Struktur

Gelbes $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ schmilzt bei 110° unter Zersetzung. Es ist damit etwa ebenso stabil wie $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$. Wie alle anderen borsubstituierten Triphenylphosphin-mangantetracarbonyle löst es sich monomer in Benzol. Desgleichen ähnelt es auch diesen Verbindungen in seinen Löslichkeitseigenschaften.

Das IR-Spektrum weist im CO-Valzenschwingungsbereich 6 Banden bei 2096, 2066, 1988, 1968, 1953 und 1915 cm^{-1} auf, von denen die bei 1988 und 1915 cm^{-1} liegenden schwach sind. Diese große Bandenzahl spricht wieder für eine cis-Konfiguration um die Mn-Atome.

c. Chemische Eigenschaften

aa. Allgemeine Eigenschaften

Wie $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ zeichnet sich auch $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ durch eine beträchtliche hydrolytische Stabilität aus. Bei der Hydrolyse bildet sich u.a. $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ unter Lösen der B-Mn-Bindung (Versuch 65). Die Verbindung verfügt über die allen B-Mn-Verbindungen eigene Reduktionswirkung.

bb. Reaktion mit Lithiumboranat

Die Reduktion von $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ mit Lithiumboranat in Äther liefert ein hydridaktives Produkt:



Auf Grund seines Molekulargewichtes und seines Borgehaltes kann man dem sich bei 120° unter Zersetzung schmelzenden Produkt die Formel eines $\text{HB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ zuerkennen (Versuch 66). Hierfür spricht auch das IR-Spektrum, das eine scharfe B-H-Bande bei 2400 cm^{-1} zeigt. CO-Banden finden sich bei 2049, 1992, 1964, 1957 und 1908 cm^{-1} .

Die Verbindung zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur langsam, da die B-H-Bande im IR-Spektrum nach einigen Tagen nicht mehr erkennbar ist.

Im Vergleich zu $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ ist die Wasserstoff-Verbindung sehr hydrolyse- und oxydationsempfindlich.

8. Zur Frage der Existenz eines Bor-tris(mangantetracarbonyl-triphenylphosphins)

Obgleich Verbindungen vom Typ $\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ noch existenzfähig sind, weil sich, wie Betrachtungen am Kalottenmodell zeigen, die sperrigen PPh_3 -Reste zweier $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ -Gruppen "trans" zueinander einstellen können (vgl. S. 64), erlaubt der Raumbedarf der $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ -Gruppen bei cis-Konfiguration einer weiteren Gruppe im $\text{XMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ nur mehr den Aufbau eines äußerst labilen $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_3$. Eine Drehbarkeit um die B-Mn-Bindungen ist nicht mehr gegeben.

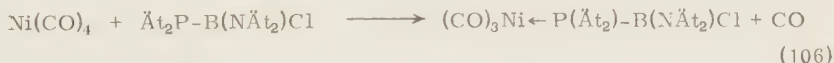
Bei der Umsetzung von BCl_3 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ nach



fällt ein gelboranges Produkt an, das nach Umfällen aus Äther/Pentan borfreies $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ darstellte (Versuch 67). Die Ausbeute betrug ca. 70 %. Analytisch unterscheiden sich $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ und $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_3$ nur sehr gering. Wohl aber differieren die beiden Produkte beträchtlich im Molekulargewicht, das für $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ 429.3, für $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_3$ jedoch 1298.1 beträgt. Die bei verschiedenen Produkten ermittelten Molekulargewichte lagen zwischen 425 und 570 (gemessen in Benzol und Dioxan), entsprachen also in allen Fällen mehr dem eines $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ als dem der Borverbindung. Aus den Befunden kann man schließen, daß ein $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_3$ unter den genannten Versuchsbedingungen nicht isolierbar ist.

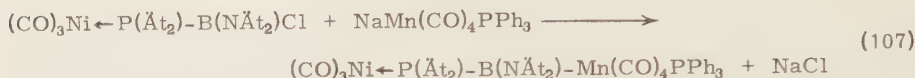
9. Darstellung eines $(\text{CO})_3\text{Ni} \leftarrow \text{P}(\text{Ät}_2)-\text{B}(\text{NÄt}_2)-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

Monomere Phosphinoborane $\text{R}_2\text{P}-\text{BX}_2$ sind nur dann stabil, wenn mindestens eine Gruppe X eine Dialkylaminogruppe darstellt⁵². Diese sind, wie die Reaktion



lehrt, in der Lage, eine CO-Gruppe vom $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bereits bei Raumtemperatur zu verdrängen (Versuch 68). Es resultiert das thermisch nicht allzu stabile, gelbe, monomere Nickeltricarbonyl-diäthylphosphino-diäthylaminoborchlorid

In dieser Verbindung läßt sich das Chloratom gegen $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ austauschen:

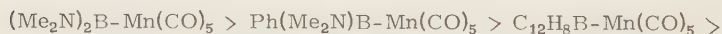


Diese Bor-Mangan-Verbindung, die ein Ni-P-B-Mn-P-Skelett enthält, kristallisiert in orangeroten Kristallen und fällt in ca. 60proz. Ausbeute bei der Umsetzung nach (107) an (Versuch 69). Sie löst sich in Benzol monomer, zeigt jedoch keinen exakt erkennbaren Zersetzung- oder Schmelzpunkt bis 300° . Wahrscheinlich findet CO-Abspaltung unter Bildung hochpolymerer Produkte statt.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt, überraschenderweise, nur 3 CO-Banden bei 2000, 1949 und 1915 cm^{-1} . Da vom $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Rest zwei, von einem trans- $\text{X-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ -Rest jedoch nur eine IR-aktive CO-Schwingung zu erwarten ist, kann das IR-Spektrum im Sinne eines trans-konfigurierten Mn-Restes gedeutet werden. Inwieweit allerdings eine Überlagerung mit den CO-Schwingungen des $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragmentes erfolgt, muß zunächst offen bleiben. Hierzu wären die Aufnahmen der Spektren bei hoher Auflösung erforderlich.

IV. Diskussion der Ergebnisse

In den Reaktionsschemata auf S. 74 u. 75 sind die bei der Untersuchung von Bor-Mangan-Verbindungen erzielten präparativen Ergebnisse nochmals zusammengefaßt. Sie zeigen, daß eine große Zahl von Verbindungen mit kovalenter B-Mn-Bindung zugänglich ist. Im Falle der Pentacarbonylmangan-bor-Verbindungen $\text{XYB-Mn}(\text{CO})_5$ ergibt sich eine deutliche Stabilitätsabnahme in der Reihe



in Übereinstimmung mit der Arbeitshypothese, wonach die Elektronendichte am Boratom erhöht, insbesondere das unbesetzte p_z -Orbital des Boratoms bindungsmäßig beansprucht sein muß. Unter diesem Gesichtspunkt wird das Scheitern der Versuche zur Darstellung von $\text{Bu}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ und $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ verständlich.

Der Sonderfall des Systems $\text{Ph}_2\text{BCl/NaMn(CO)}_5$ wurde bereits hinreichend diskutiert. Nur in diesem System sind die Voraussetzungen zum Aufbau eines π -Systems gegeben. Hingegen sind bei den Verbindungen $9\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{B-Mn(CO)}_5$, $\text{Ph(Me}_2\text{N)B-Mn(CO)}_5$, $\text{Ph}_2\text{B-Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$ und $\text{PhB[Mn(CO)}_5\text{]}_2$ entweder die sterischen oder elektronischen Voraussetzungen für die Bildung von π -Komplexen nicht erfüllt. Es soll hier jedoch nochmals betont werden, daß das Bild eines $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2\text{-}\pi$ -Komplexes noch ungenügend abgesichert ist.

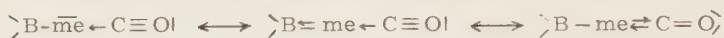
Überraschend kam die Beobachtung, daß in der Reihe der Verbindungen $\text{X}_2\text{B-Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$ die Existenz der B-Mn-Verbindungen von der Natur der Gruppe X nahezu unabhängig ist. So konnten alle Verbindungen mit $\text{X} = \text{Me}_2\text{N}$, MeO , Cl , Bu und Ph , nicht jedoch mit $\text{X} = \text{H}$ dargestellt werden. Danach sind B-Mn-Verbindungen auch dann stabil, wenn das Boratom stark elektronegative Liganden trägt oder solche, die nicht zur Rückkoordinierung befähigt sind. In diesem Punkte trifft nun die ursprüngliche Arbeitshypothese nicht mehr zu. Das Triphenylphosphin bewirkt offensichtlich eine Veränderung im Elektronensystem um das Mn-Atom, die zu einer Verstärkung der Bor-Mangan-Bindung führt.

Bekanntlich sprechen die CO-Valenzschwingungen in Metallcarbonylen und ihren Verbindungen empfindlich auf Änderungen im Elektronensystem um das Metallatom an. Wie z.B. M. BIGORGNE⁴³ und Mitarbeiter zeigen konnten, verschieben sich die CO-Banden bei der Substitution von CO-Gruppen in den Carbonylen Ni(CO)_4 , Cr(CO)_6 und W(CO)_6 gegen PX_3 ($\text{X} = \text{Alkyl}$, Aryl , OR , NR_2) umso stärker zu kleineren Wellenzahlen, je mehr CO-Gruppen gegen PX_3 -Moleküle ersetzt werden und je basischer das betreffende Phosphin ist. Die Verschiebung der CO-Banden in Richtung kleinerer Wellenzahlen entspricht einer Schwächung der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung. Dies kommt dadurch zustande, daß durch die im Vergleich zu CO stärker basischen PX_3 -Substituenten das Metallatom eine stärkere negative Aufladung erfährt. Diese Ladung gibt es nun in die antibindenden Orbitale des CO-Moleküles weiter. Als Folge davon sinkt die Bindungsstärke der CO-Bindung ab, die Dreifachbindung verschiebt sich in Richtung einer Doppelbindung. In der Valenzstruktur-Schreibweise ausgedrückt ist dann an der Mesomerie die Grenzstruktur (B) stärker beteiligt als (A)



In der Tabelle 3 sind die beobachteten CO-Valenzschwingungen mit den Angaben ihrer Intensität zusammengestellt. Man erkennt einen deutlichen Gang. Die CO-Schwingungen verschieben sich zu größeren Wellenzahlen, wenn die restlichen Substituenten am Boratom elektronegativer werden.

Zwei Erklärungen kann man für diesen Befund heranziehen. Zunächst könnte die Verschiebung der CO-Frequenzen zu höheren Wellenzahlen nur eine Folge des induktiven Effektes der X_2B -Gruppe sein. Dann sollte man aber z.B. einen größeren Unterschied bei den Verbindungen $Cl_2B-Mn(CO)_4PPh_3$ und $ClB[Mn(CO)_4PPh_3]_2$ finden, da die Elektronegativität der Cl_2B -Gruppe sicher größer als die der ClB - bzw. $Cl[PPh_3(CO)_4Mn]B$ -Gruppe ist. Andererseits könnte die induktive Wirkung durch einen mesomeren Effekt verstärkt werden:



wonach das Metallatom d-Elektronen in das Bor- p_z -Orbital rückkoordiniert. Diese Auslegung gestattet auch die Eigenschaften der Verbindungen entsprechend zu interpretieren, wie z.B. die relativ große hydrolytische Stabilität von $Cl_2B-Mn(CO)_4PPh_3$ oder den monomeren Charakter von $HB[Mn(CO)_4PPh_3]_2$.

Die Borafluorenverbindung $9-C_{12}H_8B-Mn(CO)_4PPh_3$ fällt jedoch völlig aus diesem Bild heraus. So liegen ihre drei starken IR-Banden im CO-Bereich alle unter 2000 cm^{-1} und zwar etwa in dem Bereich, der sich beim $Ph_2B-Mn(CO)_4PPh_3$ findet, die der Borafluoren-Verbindung strukturell nahe verwandt ist.

Erstaunlich ist schließlich die Lage der CO-Banden der Verbindung $Bu_2B-Mn(CO)_4PPh_3$. Es sind recht tief liegende Banden, obgleich die Butylgruppen dem Boratom keine Elektronen durch Rückbindung zur Verfügung stellen können. Andererseits sind Bu_2BX -Verbindungen sehr schwache LEWIS-Säuren, so daß die Tendenz, Metall-d-Elektronen in das Bor- p_z -Orbital zu koordinieren ebenfalls gering ist. Hier tritt wieder das noch unbefriedigend zu erklärende Problem zu Tage, warum Boralkyle BR_3 monomer sind.

Es besteht kein Zweifel daran, daß die Stabilität der Bor-Mangan-Bindung in Verbindungen vom Typ $X_2B-Mn(CO)_4PPh_3$ und $XB[Mn(CO)_4PPh_3]_2$ nicht nur eine Funktion der Gruppe X ist, wie es die ursprüngliche Arbeitshypothese besonders betonte. Sie ist vielmehr im gleichen Maße auch eine Funktion der Bindungsverhältnisse am Metallatom. Hieraus läßt sich zweierlei folgern:

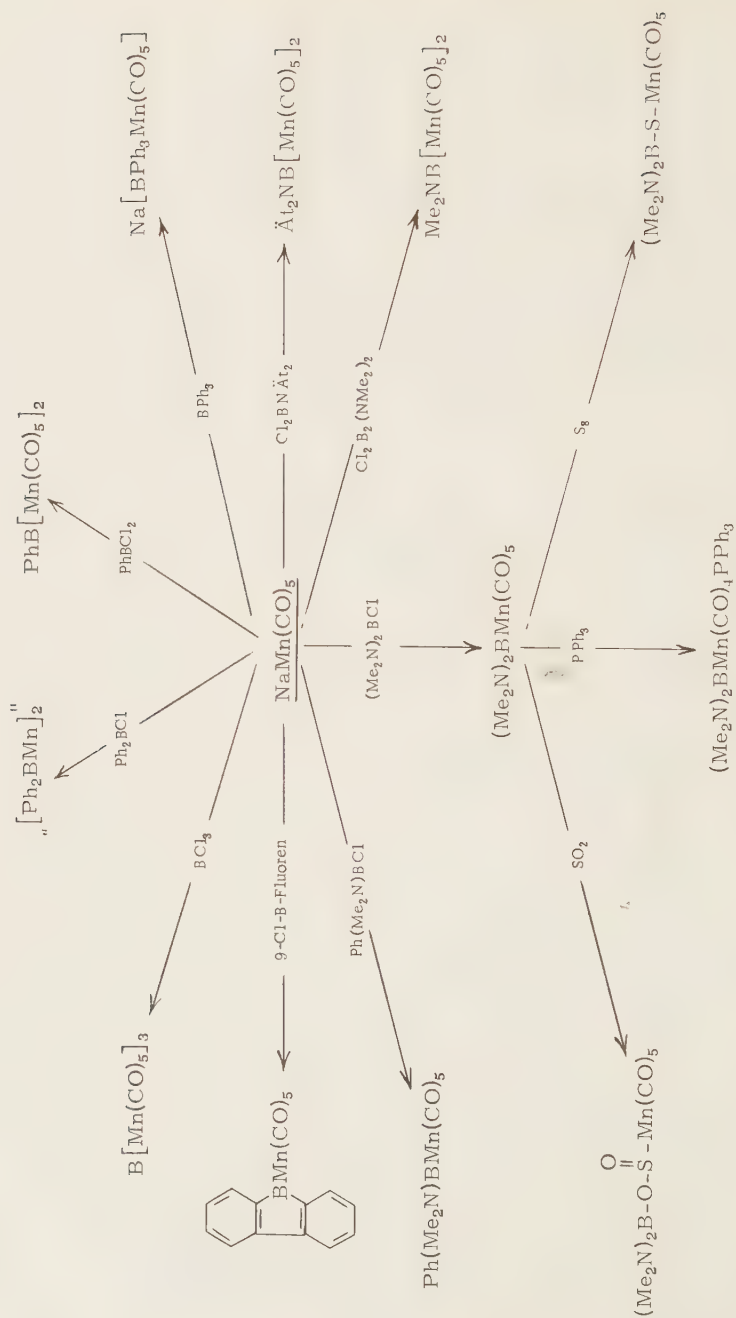
1) Die Bor-Metall-Bindung wird nur dann stabil sein, wenn sich die bor- und metallhaltigen Gruppen in ihrer Elektronegativität nicht allzu stark unterscheiden.

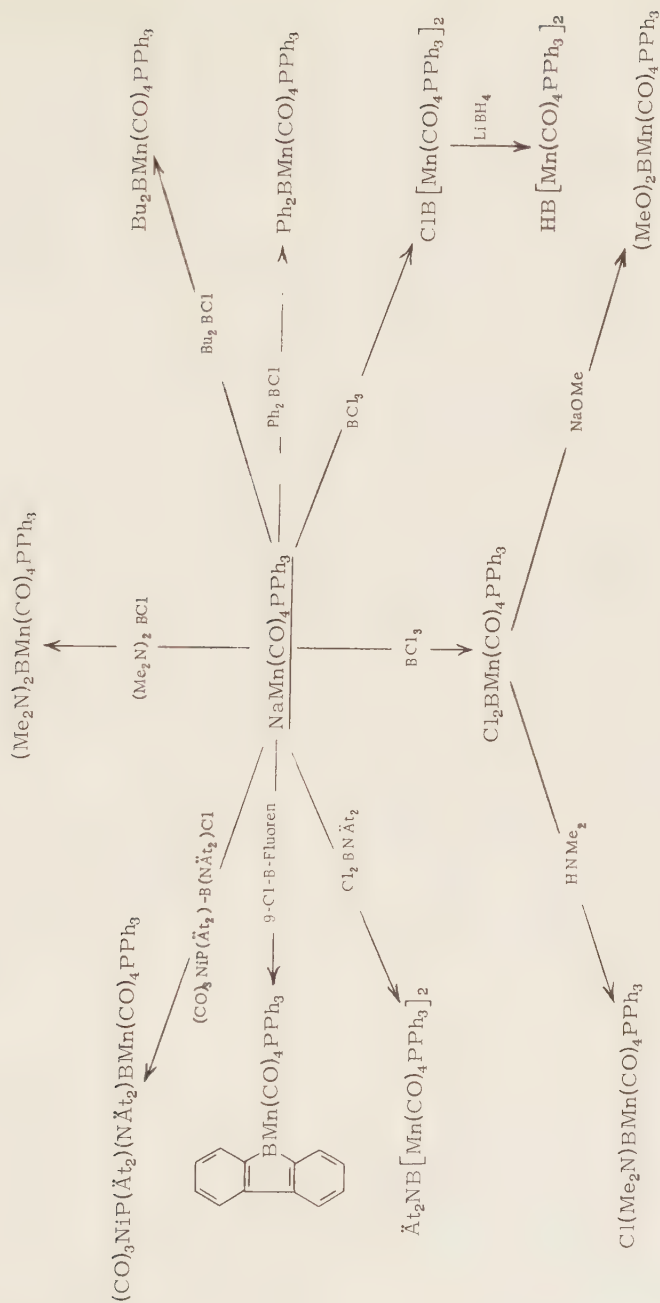
Tabelle 3 Zusammenstellung der Lage und Intensitäten der CO-Banden der wichtigsten Bor-Mangan-Verbindungen in cm⁻¹

$\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$	$\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	$\text{Ph}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	$(\text{MeO})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	$\text{Bu}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	$9\text{-C}_{12}\text{H}_9\text{-B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4$
2066 s	2092 s	2066 s	2066 s	2065 ww	2049 s	2092 w	2121 w
2066 ss	2062 s	2041 ww	2028 s	2020 s	2032 w	2061 ww	2053 w
1988 ww	1984 Sch	1988 w	1953 ss	2000 ww	1982 ww	2028 ww	2020 ss
1968 } ss 1953 }	1968 } ss 1949 }	1972 ss 1953 s	1940 Sch 1915 w	1984 ww 1957 ss	1953 ss 1923 ss	1976 s 1945 ss	1988 w 1908 w
1915 w	1912 ww	1923 Sch	1845 s	1942 Sch 1908 ss	1862 Sch	1908 s 1845 Sch	

Abkürzungen:

ww = sehr schwach
w = schwach
s = stark
ss = sehr stark
Sch = Schulter





Übersicht über die wichtigsten Synthesewege und Reaktionen von B-Mn-Verbindungen

2) Die Bor-Metall-Bindung sollte umso stabiler werden, je größer die Tendenz des Boratoms ist, Metallelektronen in das p_z -Orbital zu akzeptieren und je größer die Tendenz des Metallatoms ist, Elektronen an das Boratom zu übertragen. So könnten die d^6 - d^{10} -Metalle besser zur Bildung von Bor-Metall-Verbindungen neigen als die d^0 - d^5 -Metalle. Die experimentelle Prüfung dieser Folgerungen könnte nicht nur den Bereich der Bor-Metall-Verbindungen beträchtlich erweitern, sondern auch dazu beitragen, die Bor-Metall-Bindung in den einfachen kovalenten Verbindungen und vielleicht auch den hochmolekularen Metallboriden besser verstehen zu lernen.

V. Zur Existenz von Bor-Eisen-Verbindungen

Die bei den Bor-Mangan-Verbindungen erzielten Ergebnisse legen eine Ausdehnung der Untersuchungen auf andere Bor-Metall-Verbindungen nahe. Voraussetzung für ihre Bildung scheint der "Pseudohalogencharakter" ⁵³ des Metallrestes zu sein. Als derartigen Pseudohalogenrest kann man die Gruppe π - $C_5H_5Fe(CO)_2$ ansehen. Der $Fe(CO)_4$ -Rest entspräche hingegen mehr einem "Pseudochalcogen", von dem man ebenfalls annehmen könnte, daß er mit einem entsprechenden Bor-Rest X_2B , den man als Wasserstoffanalogon auffassen kann, unter Bildung von Bor-Eisen-Verbindungen zusammentreten kann. Versuche in dieser Richtung verliefen jedoch wenig erfolgreich, im Gegensatz zu solchen mit der π - $C_5H_5Fe(CO)_2$ -Gruppe.

1. Das Diphenylbor-eisen- π -cyclopentadienyl-dicarbonyl

$[CpFe(CO)_2]_2$ wird von Na-amalgam leicht zu $NaFe(CO)_2Cp$ reduziert ⁵⁴, so daß analoge Umsetzungen, wie sie zu den Bor-Mangan-Verbindungen führten, auch zur Synthese von Bor-Eisen-Verbindungen herangezogen werden können.

So liefern Diphenylborchlorid und $NaFe(CO)_2Cp$ nach



in Äther ein Diphenylbor-eisen- π -cyclopentadienyl-dicarbonyl vom Fp. 113 bis 116° in 61.5proz. Ausbeute (Versuch 70).

Die Verbindung ist äußerst luftempfindlich, insbesondere in Lösung. Hierbei bildet sich Tetraphenyldiboroxid. Silbernitrat wird von der Verbindung sofort zu Silber reduziert.

Das in Benzol bestimmte Molekulargewicht entspricht dem Formelgewicht.

2. Das Bis(dimethylamino)-bor-eisen- π -cyclopentadienyl-dicarbonyl

Die Dimethylaminobor-mangan-Verbindungen erwiesen sich als die stabilsten B-Mn-Verbindungen. Es war deshalb überraschend, daß sich ein Bis(dimethylamino)-bor-eisen- π -cyclopentadienyl-dicarbonyl nur in geringer Ausbeute (ca. 14 % d.Th.) nach



bildete (Versuch 71). Die einzige Möglichkeit, die geringe Bildungstendenz dieser Verbindung zu erklären, kann nur in einem sterischen Effekt zu suchen sein. Die recht sperrigen Me_2N -Gruppen sind mit dem Cyclopentadienylrest in sehr enger Nachbarschaft, so daß sich die Me_2N -Gruppen im $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-}$ Rest nicht in der Weise einstellen können, als dies üblicherweise in den Bis(dimethylamino)-boranen der Fall ist.

3. Das Dichlor-eisen- π -cyclopentadienyl-dicarbonyl

Die Existenz von $\text{Ph}_2\text{B-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ weist darauf hin, daß die elektronischen Beziehungen zwischen dem Boratom und seinen restlichen Liganden X im $\text{X}_2\text{B-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ für die Stabilität der Bor-Eisen-Bindung von sekundärer Natur sind. Dementsprechend erhält man bei der Umsetzung nach



rötlichbraunes $\text{Cl}_2\text{B-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ in nahezu 60proz. Ausbeute (Versuch 72).

Die luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung löst sich in Benzol monomer.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die bei den beschriebenen Bor-Eisen-Verbindungen erzielten Ergebnisse sind, wie die Ausführungen zeigen, als erste Information zu betrachten, da Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen noch fehlen. Sie zeigen jedoch, daß die Bor-Metall-Bindung nicht auf die Bor-Mangan-Verbindungen beschränkt ist. Weiterhin kann man schließen, daß wahrscheinlich eine $d\pi-p\pi$ -Beziehung zwischen Bor- und Eisenatom besteht, da sich Verbindungen wie $\text{Ph}_2\text{B-Fe(CO)}_2\text{Cp}$ und $\text{Cl}_2\text{B-Fe(CO)}_2\text{Cp}$ isolieren lassen. Diese Folgerung basiert allerdings nur auf einer Analogiebetrachtung, da das B-Mn(CO)_5 - und das $\text{B-Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$ -System dem $\text{B-Fe(CO)}_2\text{Cp}$ isoelektronisch sind. In allen Fällen verfügt das Metallatom über eine Edelgas-schale, wenngleich sich die elektronischen Verhältnisse in den einzelnen Systemen voneinander unterscheiden. In dieser Hinsicht dürfte das $\text{B-Fe(CO)}_2\text{Cp}$ -System dem $\text{B-Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$ ähnlicher als dem B-Mn(CO)_5 sein. Demnach weist die größere Reaktionsfähigkeit der Bor-Eisen-Verbindungen - soweit man aus den mehr qualitativen Betrachtungen schließen darf - auf eine reaktionsfähigere, u.U. schwächere Bor-Metall-Bindung im Vergleich zur Bor-Mangan-Bindung hin.

Es besteht daran wohl kaum ein Zweifel, daß noch zahlreiche weitere Metalle außer Mangan und Eisen unter entsprechenden elektronischen Voraussetzungen in der Lage sind, kovalente Bindungen mit dem Boratom einzugehen. Die weitere Entwicklung dieses neuen Teilgebietes der Borchemie wird lehren, inwieweit die in dieser Arbeit abgeleiteten Schlußfolgerungen und Hypothesen als richtig anzusehen sind.

C. Beschreibung der Versuche

I. Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden

1. Apparative Hilfsmittel

Der größte Teil der hier beschriebenen Reaktionen mußte wegen der Oxydationsempfindlichkeit der Verbindungen in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Als Reaktionsgefäße wurden entsprechend ausgestattete Zwei- oder Dreihalskolben mit Stickstoffüberleitung verwendet, die je nach Versuch mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen waren. Speziellere Apparaturen werden bei den betreffenden Versuchen beschrieben.

2. Analysenmethoden

a. Bor

Zur Borbestimmung wurden die Substanzen mit konz. H_2SO_4 und 30proz. H_2O_2 aufgeschlossen. Nach der Neutralisation wurde mit Mannit versetzt und mit 0.1n NaOH gegen Bromthymolblau titriert. Leichter aufzuschließende Verbindungen wurden mit einem Methanol Schwefelsäure-Gemisch versetzt und der entstandene Borsäuretrimethylester abdestilliert. Nach Hydrolyse des Esters erfolgte Titration wie oben. Im Falle der Analyse von " Bu_2BK " wurde nach der Hydrolyse im alkalischen Gebiet mit einigen Tropfen 30proz. H_2O_2 oxydiert. Anschließend wurde durch Kochen überschüssiges H_2O_2 zerstört. Nach dem Neutralisieren wurde wie oben titriert.

b. Stickstoff

Stickstoff wurde entweder durch Verbrennung nach DUMAS oder durch Aufschluß nach KJELDAHL bestimmt.

c. Halogene

Die zu analysierenden Halogenverbindungen waren meist durch Kochen in verd. NaOH zu hydrolysieren. Die alkalischen Lösungen wurden nach Versetzen mit HNO_3 mit 0.1n AgNO_3 nach VOLHARD oder MOHR titriert.

d. Phosphor

Zur Phosphorbestimmung wurden die Verbindungen mit einem Gemisch von $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ aufgeschlossen, das gebildete Phosphat als Magnesium-ammoniumphosphat gefällt und als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zur Wägung gebracht.

e. Schwefel

Der Aufschluß erfolgte nach WURZSCHMITT. Das gebildete Sulfat wurde als BaSO_4 bestimmt.

f. Kalium

Bei hydrolysierenden Verbindungen, wie "Bu₂BK", konnte das Kalium als KOH acidimetrisch bestimmt werden. Sonst wurde es mit Natrium-tetraphenylborat als KBPh_4 gefällt und gewogen.

g. Mangan

Zur Manganbestimmung wurde die Substanz mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ aufgeschlossen, die Lösung mit 2n NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, das ausgefallene Manganhydroxid abfiltriert, in HCl gelöst und mit Titriplex titriert ⁵⁵.

h. Eisen

Eisen wurde wie beim Mangan beschrieben als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Hydrat beim Aufschluß erhalten und nach der Dichromat-Methode quantitativ bestimmt.

i. Nickel

Der Aufschluß der Ni-haltigen Verbindungen gelang ebenfalls mit konz. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$. Zur Bestimmung wurde es mit Diacetyldioxim gefällt und als Ni-diacetyldioximat zur Wägung gebracht.

k. Kohlenstoff und Wasserstoff

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse bestimmt.

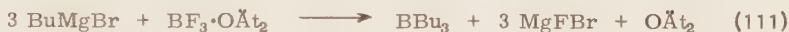
l. Molekulargewicht

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden kryoskopisch in Benzol oder in Dioxan durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurde die Bestimmung in 25 ml Benzol vorgenommen.

II. Ausgangspräparate

1. Dibutylborchlorid

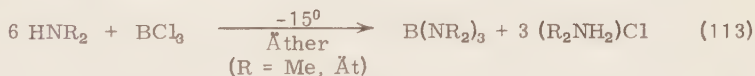
Bu_2BCl läßt sich nach Vorschriften von J.R.JOHNSON, H.R.SNYDER und M.G. VAN CAMPEN ⁵⁶ bzw. R.B.BOOTH und Ch.A.KRAUS ⁵⁷ in guten Ausbeuten durch folgende Reaktionen darstellen:



Danach wird aus n-Butylbromid und Magnesium nach GRIGNARD BuMgBr hergestellt, das anschließend im Verhältnis 3 : 1 mit BF_3 -Ätherat umgesetzt wird. Nach der üblichen hydrolytischen Aufarbeitung (Bu_3B ist wenig hydrolyseempfindlich) wird das Bu_3B bei 90-91°/9 Torr destilliert. Zur Herstellung von Bu_2BCl wird in 110° heißes Bu_3B (ohne Lösungsmittel) ein trockener HCl -Strom eingeleitet, bis keine Volumenabnahme mehr festzustellen ist. Anschließend wird das Produkt über eine gute Kolonne destilliert, Sdp._{1,2} 38-40°. Die Ausbeuten lagen bei 80 % d.Th.

2. Tris(dialkylamino)-boran ⁵⁸

Nach der Gleichung:



wird in einen Überschuß von Dimethylamin bzw. Diäthylamin in Äther bei -15° unter Rühren Bortrichlorid eingeleitet. In 60-80proz. Ausbeute wird dabei $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ neben unreinem Aminhydrochlorid gewonnen. $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$: Sdp.₇₆₀ 146°; $\text{B}(\text{NÄt}_2)_3$: Sdp.₁₂ 89-92°.

3. Bis(dimethylamino)-borchlorid ⁵⁹

Durch Komproportionierung von Tris(dimethylamino)-boran mit Bortrichlorid nach der Gleichung



in Äther oder Petroläther bei Eis-Kühlung fällt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ in sehr guten Ausbeuten an. Sdp.₇₆₀ 146°.

4. Diäthylaminobordichlorid ⁶⁰

Analog der Darstellung des Monochlorids (s.S. 81) erhält man $\text{Ä}_2\text{NBCl}_2$ durch Komproportionieren von BCl_3 mit $\text{B}(\text{NÄt}_2)_3$ in Äther bei 0° nach

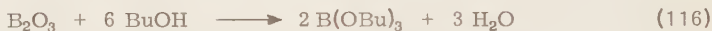


Sdp.₇₆₀ 148°.

5. Diphenylborchlorid

Ph_2BCl ist nur über eine Reihe von Zwischenstufen zugänglich.

a. Borsäure-tri-n-butylester ⁶¹



Die Herstellung des Borsäure-tri-n-butylesters erfolgt in 80-90proz. Ausbeute durch Versetzen von 69 g Boroxid mit 750 ml n-Butanol. Bei der anschließenden Destillation geht bis 118° überschüssiges Butanol und gebildetes Wasser über, bei 105°/10 Torr folgt der Ester. Bei der Redestillation liegt der Siedepunkt bei 113-114°/10 Torr. Lit. Sdp.₁₅ 115°.

b. Diphenyl-borsäure-n-butylester ⁶²

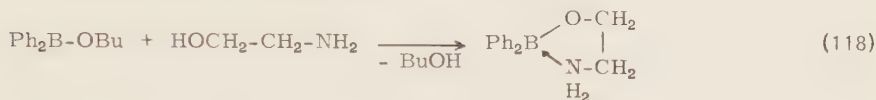
Die Umsetzung von $\text{B}(\text{OBu})_3$ mit PhMgBr im Molverhältnis 1:2 bei -60° führt zu Ph_2BOBu :



Dabei ist wichtig, daß eine Temperatur von -60° eingehalten wird, ferner, daß die GRIGNARD-Lösung zu dem Ester getropft wird. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich mit verd. HCl/Eis . Da durch teilweise eingetretene Hydrolyse Ph_2BOH entstanden sein kann, wird nach Entfernen des Äthers nochmals mit etwas Butanol versetzt und der Überschuß wieder abdestilliert. Der braune flüssige Rückstand wird ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet.

c. Tetraphenyl-diboroxid ⁶²

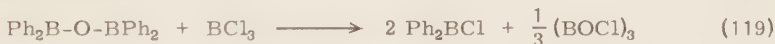
Zur Darstellung des $\text{Ph}_2\text{B-O-BPh}_2$ wird der Diphenylborsäurebutylester zuerst mit Äthanolamin in den Amino-äthylester übergeführt:



Hierzu wird Ph_2BOBu in Äthanol/Wasser (1 + 2) gelöst und Äthanolamin im Überschuß zugegeben. Der Amino-äthylester fällt in Form farbloser Blättchen aus. Umkristallisieren aus Äthanol liefert eine 50-60proz. Ausbeute, Fp. 189-191°. Lit. Fp. 190-192°.

Die Überführung in das Oxid erfolgt durch Lösen in Aceton/Methanol und Ansäuern mit konz. HCl, wobei sich ein Öl ausscheidet, das abgetrennt wird. Durch Erhitzen des Öles i.Vak. bei 100° wird das $\text{Ph}_2\text{B-O-BPh}_2$ als feste Masse erhalten, die aus Benzol umkristallisiert wird. Ausbeute: 70-80 % d.Th., Fp. 112-116°. Lit. Fp. 116-118°.

d. Diphenylborchlorid



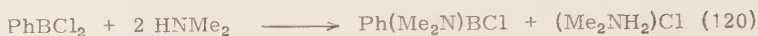
Im letzten Schritt wird die B-O-Bindung des Tetraphenyl-diboroxids mit BCl_3 gespalten. Hierzu wird BCl_3 im Überschuß eingesetzt (als Lösungsmittel), z.B. auf 30 g $\text{Ph}_4\text{B}_2\text{O}$ 20 ml BCl_3 . Das BCl_3 wird auf das Oxid aufkondensiert und unter häufigem Schütteln bei Zimmertemperatur langsam abgedampft. Das im Reaktionsgemisch gelöste BCl_3 wird i.Vak. abgezogen. Anschließend wird Ph_2BCl bei 95-105° im HV abdestilliert. Ausbeute: 80-90 % d.Th. bezogen auf $\text{Ph}_4\text{B}_2\text{O}$. Als Vorlauf erhält man PhBCl_2 in wechselnden Mengen, Sdp.₁₀ 58-60°.

6. Phenylbordichlorid

Phenylbordichlorid PhBCl_2 wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung von Diphenylborchlorid (s.o.) erhalten. In besseren Ausbeuten entsteht es, wenn man einen BCl_3 -Überschuß bei Raumtemperatur längere Zeit auf $\text{Ph}_4\text{B}_2\text{O}$ einwirken läßt.

7. Phenyl-dimethylamino-borchlorid ⁶³

Die Gewinnung von $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}$ erfolgt gemäß der Gleichung:



Man legt trockenes Dimethylamin in Äther vor und tropft bei -10 bis -15° die berechnete Menge Phenylbordichlorid zu. Unter Abscheidung von Amin-hydrochlorid bildet sich das $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}$, das bei $56-58^\circ/1$ Torr destilliert.

Ausbeute: 40 % d.Th. Lit. Sdp._{0.2} $51-52^\circ$.

8. Bis(dimethylamino)-dibor-dichlorid ⁶⁴

Setzt man Tetrakis(dimethylamino)-dibor mit 4 Äquivalenten ätherischer HCl um, so bildet sich nach Gleichung (121) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ in guten Ausbeuten:



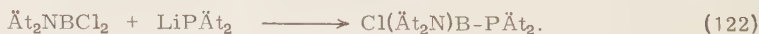
Sdp.₁ $54-56^\circ$. Das Tetrakis(dimethylamino)-dibor wurde durch Reduktion von Bis(dimethylamino)-borchlorid mit K/Na-Legierung erhalten ⁶⁵.

9. Lithiumboranat

Die Darstellung von LiBH_4 erfolgte nach Vorschriften von O.KLEJNOT ⁶⁶ bzw. H.NÖTH und H.BEYER ⁶⁷.

10. Diäthylamino-diäthylphosphino-chlorboran ⁶⁸

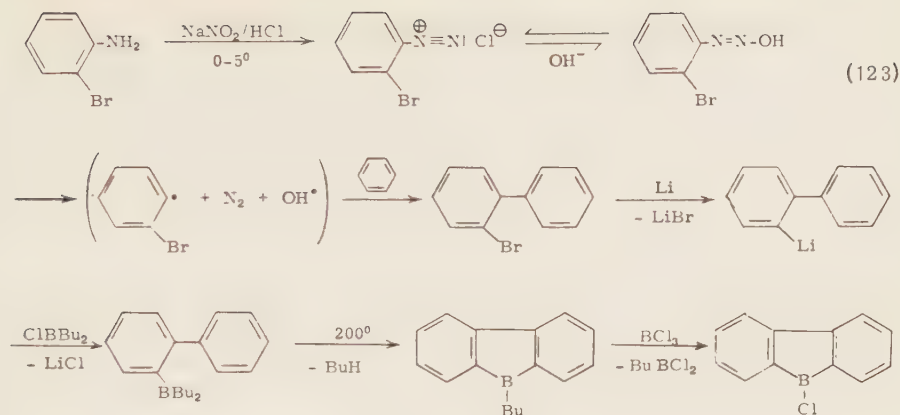
Nach Gleichung (122) läßt sich das $\text{Cl}(\text{Ät}_2\text{N})\text{B}-\text{PÄt}_2$, Sdp. $46-47^\circ/\text{IV}$, bei -30° aus $\text{Ät}_2\text{NBCl}_2$ und LiPÄt_2 in guter Ausbeute darstellen:



11. 9-Chlor-borafluoren ⁶⁹

a. o-Bromdiphenyl

Die von R.KÖSTER ⁶⁹ angegebene Darstellung aus Diphenyl, Nitrierung zum o-Nitrodiphenyl mit HNO_3 , Reduktion zum Amin mit Sn/HCl und anschließende SANDMEYER-Reaktion zum o-Brom-diphenyl verlief nur sehr unbefriedigend und wurde deshalb durch eine abgeänderte GOMBERG-Reaktion ersetzt.



24.5 g ($\frac{1}{7}$ Mol) o-Bromanilin wurden in einem Dreihalskolben unter kräftigem Rühren mit ca. 1 Mol Salzsäure versetzt und rasch abgekühlt, damit sich das Hydrochlorid feinverteilt ausschied. Dann wurde mit 10 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ml Wasser, diazotiert, wobei die Temperatur bei 5° zu halten ist. Die Lösung wurde mit 200 ml thiophenfreiem Benzol versetzt und sehr stark gerührt. In das Reaktionsgemisch tropfte man dann langsam 20proz. NaOH bis zum geringen Basenüberschuß ein. Die Temperatur darf dabei 10° nicht übersteigen. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Die benzolische Schicht wurde abgetrennt, mit verdünnter HNO₃ neutralisiert und anschließend mit wenig Wasser gewaschen. Überschüssiges Benzol wurde sodann im WV abgezogen und der Rückstand im ÖV destilliert, Sdp.₂ 115-118°, n_D^{20} : 1.6204. Ausbeute: 8.0 g (25 % d.Th.). Nach der Redestillation stieg n_D^{20} auf $n_D^{20} = 1.6235$. Lit. $n_D^{20} = 1.6270$.

b. o-Li-diphenyl

420 mg (60 mMol) Lithium wurde kleingeschnitzelt und in abs. Äther gegeben. In einen 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurde das Lithiummetall mit Äther überspült. Die gesamte Apparatur wurde unter Stickstoff gehalten. Zu den Li-Schnitzeln wurden ca. 5 ml einer Lösung von 7.0 g (30 mMol) o-Bromdiphenyl in 30 ml Äther zugetropft. Die Reaktion setzte erst nach einstündigem Kochen ein, wobei eine plötzliche Rotfärbung eintrat. Nun wurde langsam das restliche Bromdiphenyl zugetropft und zur Vervollständigung der Umsetzung anschließend noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht.

c. o-Dibutylbordiiphenyl und 9-Butyl-borafluoren

Zu der roten Lösung von o-Li-diphenyl wurden unter Beibehaltung der Stickstoffatmosphäre 6.6 ml Dibutylborchlorid (30 mMol), gelöst in 30 ml Äther, zugetropft. Die Lösung entfärbte sich; die LiCl-Ausscheidung war gut zu verfolgen. Gegen Ende färbte sich die Lösung braun. Es wurde abdekantiert, der Niederschlag mit Äther ausgewaschen, wiederum dekantiert und der ölige Rückstand von o-Dibutylbordiiphenyl 1 Stde. unter Stickstoff auf 200° erhitzt, wobei der Ringschluß unter Butanabspaltung erfolgte. Nach Anlegen von ÖV destillierte 9-Butyl-borafluoren als gelbe, grünlich fluoreszierende Flüssigkeit. Da die Destillation in einer Mikroapparatur ohne Thermometer durchgeführt wurde, konnte kein Siedepunkt bestimmt werden. Die Ausbeute betrug 6.0 g.

d. 9-Chlor-borafluoren⁷⁰

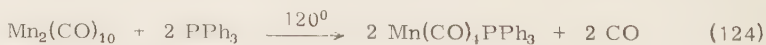
6.0 g 9-Butyl-borafluoren wurden in 100 ml Benzol gelöst und mit überschüssigem BCl₃ (ca. 50 mMol) umgesetzt. Benzol, BuBCl₂ und überschüssiges BCl₃ wurden i.Vak. entfernt und der gelbe, feste Rückstand mit Äther versetzt. Es bildete sich das farblose 9-Chlor-borafluoren-Ätherat, das aus wenig Äther als weißes Festprodukt ausfiel.

Chloranalyse: C₁₆H₁₈BClO

E = 68.4 mg, 2.44 ml 0.1n AgNO₃, 12.64 %; ber. 13.00 %.

12. Mangantetracarbonyl-triphenylphosphin⁵¹

Nach W.HIEBER⁵¹ läßt sich aus Mangancarbonyl durch Einwirkung von PPh₃ eine CO-Gruppe je Mn-Atom verdrängen:



Dazu wird Mn₂(CO)₁₀ mit einem Überschuß an PPh₃ in Xylol 16 Stdn. lang auf 120° erhitzt. Aus der roten Lösung werden durch Abdestillieren des Nylols und anschließendes Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol orangefarbene Kristalle von Mn(CO)₄PPh₃ erhalten. Fp. 195-200°, Lit.⁵¹ Fp. 200°, Ausbeute 80-90 % bezogen auf Mn₂(CO)₁₀.

13. Quecksilber-tetracarbonylo-ferrat(-2) ⁷¹

Zu einer schwefelsauren Lösung von 15 g HgSO_4 werden unter Rühren 7 ml Eisenpentacarbonyl zugetropft. Unter CO-Entwicklung fällt das gelbe, stark hydrophobe $\text{HgFe}(\text{CO})_4$ aus und kann abfiltriert werden.

14. Dimeres Eisen-cyclopentadienyl-carbonyl ⁷²

Eisenpentacarbonyl wird mit einem Überschuß an Dicyclopentadien 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen scheidet sich $(\text{FeCp}(\text{CO})_2)_2$ in schwarz-glänzenden Kristallen aus, die aus Methanol umkristallisiert werden können.

15. Lösungsmittel

Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch sorgfältig absolutiert.

Benzol und Petroläther bzw. Pentan wurden über Natriumdrähten getrocknet und aufbewahrt. Äther wurde meist mit P_2O_5 vorgetrocknet, destilliert und ebenfalls mit Natrium absolutiert. Die Absolutierung des Tetrahydrofurans geschah durch zweimaliges Destillieren über eine Kolonne, Vortrocknen mit KOH und anschließendes Rückflußkochen über Kalium.

III. "Dibutylborkalium" und seine Reaktionen

1. Darstellung

Darstellung der Natrium/Kalium-Legierung: In einem Plastikbecher wurden Kalium und Natrium im Gewichtsverhältnis 4:1 unter Äther oder Petroläther mit einem Holzstab so lange zusammengepreßt, bis sich das gesamte Metall als Legierung verflüssigt hatte. Das Gewichtsverhältnis K : Na betrug stets 4 : 1.

Versuch 1 Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung bei Raumtemperatur in Äther

Eine ätherische Lösung von 3.24 g Bu_2BCl (20 mMol) wurde in einem 250-ml-Dreihalskolben vorgelegt, der mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und einem Blasenähler zur Stickstoffüberleitung versehen war.

Aus dem Tropftrichter wurden 2.5 g Legierung (Überschuß) in dem Maße zugegeben, daß durch die exotherme Reaktion der Äther im Sieden gehalten wurde.

Es schied sich sofort blauschwarzes KCl aus.

Anschließend wurde bei Raumtemperatur noch etwa einen Tag lang weitergerührt.

Die entstandene gelbe Lösung wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte unter Stickstoff vom Niederschlag getrennt.

Von einer kleinen Probe der Lösung wurde das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen.

Es hinterblieb ein gelbliches Öl.

Analyse:

Die Verhältnisanalyse auf B : K ergab in 5.0 ml der Lösung:

K: 2.05 ml 0.1n HCl

B: 6.50 ml 0.1n NaOH

Verhältnis B : K = 1 : 0.32

K-Gehalt des Öles: E = 409.7 mg, 9.30 ml 0.1n HCl, 8.88 %

Ergebnis: Die Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Überschuß führt nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur zu einem Verhältnis von Bor zu Kalium = 1.0 : 0.32. Für eine Darstellung von " Bu_2BK ", d.h. einem besseren B : K-Verhältnis sind offensichtlich andere Reaktionsbedingungen erforderlich.

Versuch 2 Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Verhältnis 1 : 2 in siedendem Äther

8.55 g Bu_2BCl (53 mMol) wurden, wie bei Versuch 1 beschrieben, in etwa 150 ml abs. Äther mit 6.3 g Legierung (geringer Überschuß) umgesetzt.

Nachdem etwa die halbe Menge Legierung zugegeben war, klang die exotherme Reaktion ab. Die restliche Legierung konnte rasch hinzugefügt werden.

Danach hielt man das Reaktionsgemisch weitere 28 Stdn. am Sieden. Während dieser Zeit wurden der Reaktionslösung Proben zur Bestimmung des B : K-Verhältnisses entnommen.

Im Verlauf der Reaktion färbte sich die Ätherlösung dunkler und war nach der angegebenen Zeit tief dunkelrot-braun.

Analyse:

Tabelle 4

Reaktionszeit (Stdn.)	mMol K	mMol B	K : B
6	4.40	8.95	0.49 : 1.0
14	4.00	7.00	0.57 : 1.0
20	3.42	4.80	0.71 : 1.0
28	4.50	6.00	0.75 : 1.0

Ergebnis: Durch 28stündige Reaktion von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung in siedendem Äther steigt das Verhältnis von Bor:Kalium auf 1:0.75.

Bei der öfteren Wiederholung des Versuches wurde das Verhältnis von 1:0.75 manchmal schon nach Reaktionszeiten von 22-24 Stdn. erhalten. Bei größeren Konzentrationen von Bu_2BCl in Äther nimmt die Reaktionszeit etwas ab. So betrug z.B. das Verhältnis K:B bei einer Einwaage von 17.10 g Bu_2BCl (100 mMol) in 150 ml Äther nach 13 Stdn. 0.60:1.0 und nach 22 Stdn. 0.75:1.0.

2. Versuche zum Reaktionsmechanismus der " Bu_2BK "-Bildung

Versuch 3 Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Darstellung von " Bu_2BK "

5.0 ml Bu_2BCl (26 mMol) wurden in 140 ml abs. Äther vorgelegt und die Reduktion mit K/Na-Legierung (2.5 g) wie üblich vorgenommen. Die elektrische Leitfähigkeit der ätherischen Bu_2BCl -Lösung lag außerhalb des meßbaren Bereichs, nämlich unter 10^{-9} Siemens. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Meßwerte für die auf Seite 9 gegebene graphische Darstellung.

Tabelle 5

t (Stdn.)	L (Siemens)	t	L
$\frac{1}{2}$	10^{-9}	12	$7.45 \cdot 10^{-6}$
1	10^{-9}	13	$7.80 \cdot 10^{-6}$
2	10^{-9}	14	$8.05 \cdot 10^{-6}$
3	10^{-9}	15	$8.50 \cdot 10^{-6}$
4	10^{-9}	16	$8.70 \cdot 10^{-6}$
5	10^{-9}	17	$9.00 \cdot 10^{-6}$
6	10^{-9}	18	$9.50 \cdot 10^{-6}$
7	10^{-9}	19	$9.68 \cdot 10^{-6}$
8	$0.15 \cdot 10^{-8}$	20	$9.70 \cdot 10^{-6}$
9	$0.50 \cdot 10^{-8}$	21	$9.80 \cdot 10^{-6}$
10	10^{-7}	22	$9.80 \cdot 10^{-6}$
11	$6.75 \cdot 10^{-6}$		

Ergebnis: Die elektrische Leitfähigkeit bleibt bei der Reduktion von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung in Äther während der exothermen Phase der Reaktion zunächst konstant und steigt dann rasch an, wenn sich " Bu_2BK " bildet.

Versuch 4 Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Verhältnis 1 : 1

In einem 250-ml-Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Stickstoffüberleitung versehen war, legte man 50 ml Bu_2BCl (42.75 g, 0.266 Mol) in 150 ml abs. Äther vor und gab langsam unter Rühren 13.7 g Legierung (0.28 Mol K) in dem Maße zu, daß der Äther gerade am Sieden gehalten wurde.

Danach rührte man bei Raumtemperatur so lange weiter, bis sich in der ätherischen Lösung kein Chlorid mehr nachweisen ließ. Nach dem Abfritten vom blau-schwarzen KCl blieb nach Verjagen des Äthers i.Vak. eine nur leicht gelb gefärbte Flüssigkeit zurück. Auswaage: 33.0 g; ber. 33.1 g.

Die Destillation lieferte 7.0 g BBu_3 , Sdp.₃ 60-65°, $n_D^{20} = 1.4185$. Der gelbe, ölige Rückstand wog 25.5 g.

Analyse:

Bu_3B

B: E = 75.1 mg, 4.25 ml 0.1n NaOH, 6.12 %; ber. 5.93 %

Mol.-Gew.: E = 124.3 mg, $\Delta T = 0.164^\circ$, 175.7; ber. 182.17

Rückstand (ber. für B_6Bu_8)

B: E = 330.1 mg, 36.50 ml 0.1n NaOH, 11.96 %; ber. 12.44 %

Mol.-Gew.: E = 301.5 mg, $\Delta T = 0.134^\circ$, 522.0; ber. 521.99

Um die bei der Destillation eingetretene Zersetzung zu vermeiden, wurde der Versuch unter denselben Bedingungen mit 25.50 g Bu_2BCl und 8.1 g Legierung wiederholt und das Rohprodukt analysiert.

Rohprodukt (ber. für B_2Bu_4)

B: E = 202.9 mg, 15.55 ml 0.1n NaOH, 8.27 %; ber. 8.65 %

Hydrolyse-Wasserstoff +): E = 131.1 mg, V = 14.00 ml (22°, 720 Torr),

$V_0 = 11.93$ ml; ber. 11.75 ml

Mol.-Gew.: E = 228.4 mg, $\Delta T = 0.215^\circ$, 246.5; ber. 250.18

Ergebnis: Die Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Verhältnis 1 : 1 führt zu einem kalium- und chloridfreien Produkt, welches bei der Destillation im ÖV z.B. in Bu_3B und " B_6Bu_8 " zerfällt. Der etwas zu hohe Siedepunkt des Tributylborans rührt von einer Überhitzung her, da für die Disproportionierung ziemlich hohe Badtemperaturen erforderlich sind.

+) alkalisch zersetzt

Versuch 5 Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Unterschluß

Unter den Bedingungen des Versuchs 4 wurden 50 ml Bu_2BCl (0.266 Mol) mit einem Unterschluß an Legierung (7-8 g) umgesetzt.

Das Filtrat wurde der fraktionierten Destillation unterworfen:

1. Fraktion: 15 g Bu_2BCl (35.2 % d. eingesetzten Menge), Sdp.₂ 38-40°

2. Fraktion: 2 g $\text{Bu}_4\text{B}_2\text{H}_2$ (6.06 % d. eingesetzten Menge), Sdp.₂ 70-75°

Rückstand: gelbes Öl.

Analyse:

$\text{Bu}_4\text{B}_2\text{H}_2$

B: E = 118.7 mg, 9.02 ml 0.1n NaOH, 8.28 %; ber. 8.58 %

Mol.-Gew.: E = 142.5 mg, $\Delta T = 0.133^\circ$, 248.0; ber. 252.20

Die Verbindung zeigt bei 1560 cm^{-1} eine starke B-H-B-Brückenschwingung. Gegenüber AgNO_3 wirkt sie stark reduzierend und auf Wasserzusatz entwickelt sich Wasserstoff.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Unterschluß kann als Zwischenprodukt bei der " Bu_2BK "-Darstellung Tetrabutylidiboran isoliert werden.

Versuch 6 Umsetzung von Tetrabutylidiboran $\text{Bu}_4\text{B}_2\text{H}_2$ mit K/Na-Legierung

Zur Darstellung des $\text{Bu}_4\text{B}_2\text{H}_2$ wurde 2 Stdn. lang ein gemäßigter Strom von Diboran (aus NaBH_4 und $\text{BF}_3 \cdot \text{Ät}_2\text{O}$ in Diglyme) bei Raumtemperatur durch 20 ml Bu_3B geleitet und anschließend fraktioniert destilliert.

Dabei wurden 2 ml Bu_3B zurückgewonnen, der Rest wurde bis auf wenige Tropfen Rückstand als $\text{Bu}_4\text{B}_2\text{H}_2$ bei 66-68°/1 Torr erhalten. Das IR-Spektrum zeigt die B-H-B-Brückenfrequenz.

19.5 g $\text{Bu}_4\text{B}_2\text{H}_2$ (77.5 mMol) wurden in 200 ml abs. Äther gelöst und mit K/Na-Legierung im Überschuß versetzt.

Beim Rühren mit der Legierung bildete sich zuerst eine weiße Trübung, wobei sich die Lösung gelb färbte. Beim Rückflußkochen färbte sich die Lösung nach $\frac{1}{4}$ Stunde rotbraun; die Niederschlagsmenge vergrößerte sich. Die Lösung besaß nun die Farbe einer Lösung von " Bu_2BK ", entfärbte sich jedoch nach mehrstündigem Stehen unter Stickstoff fast völlig.

Nach 8stündiger Reaktionszeit betrug das B:K-Verhältnis 1.0:0.09 (je 5.0 ml Lösung verbrauchten 2.00 ml 0.1n HCl bzw. 21.40 ml 0.1n NaOH).

Nach 22 Std. Gesamtreaktionszeit wurde das Verhältnis $B:K = 1.0:0.25$ bestimmt (je 5.0 ml Lösung verbrauchten 4.60 ml 0.1n HCl bzw. 18.30 ml 0.1n NaOH).

Durch Zentrifugieren wurde nun der Niederschlag von der Lösung abgetrennt und beide analysiert.

Auswaage Niederschlag: 5.1 g $K(BH_3Bu)$ (89.6 % d.Th. bezogen auf H^-)

Auswaage Flüssigkeit [†]): 14.2 g (84.6 % d.Th. bezogen auf Gl. (10))

Analyse:

$K(BH_3Bu)$

K: E = 38.8 mg, 3.48 ml 0.1n HCl, 35.05 %; ber. 35.54 %

B: E = 69.8 mg, 5.95 ml 0.1n NaOH, 9.21 %; ber. 9.84 %

Hydrolyse-Wasserstoff: E = 82.5 mg, V = 53.4 ml (21°, 740 Torr)

V_O = 46.9 ml; ber. 50.40 ml.

Das $K(BH_3Bu)$ wird bei 50° glasig und zersetzt sich ab 80° unter Gasentwicklung.

4.125 g der Flüssigkeit wurden destilliert.

Dabei wurden zwischen 50 und 55°/1 Torr 3.7 g Bu_3B erhalten, $n_D^{20} = 1.4190$.

Rückstand: 0.5 g zähes Öl.

Das IR-Spektrum des Rohproduktes zeigte keine B-H-Banden.

Ergebnis: Die Reduktion von $Bu_4B_2H_2$ durch K/Na-Legierung unter der Bedingung der " Bu_2BK "-Darstellung führt zu völlig anderen Produkten, nämlich $K(BH_3Bu)$, Bu_3B und polymerem Rückstand (gemäß Stoffbilanz: $KBBu$).

Versuch 7 Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung in Gegenwart von Hexen-1

100.0 mMol Bu_2BCl (16.0 g) und 100.0 mMol Hexen-1 (8.4 g) wurden zusammen in 250 ml abs. Äther gelöst und in der üblichen Apparatur mit 10 g K/Na-Legierung (200 mMol) reduziert. Die Stufe der Enthalogenerung vollzog sich normal. Danach bildete sich auch schnell eine rotbraune Lösung, die binnen 5 Std. fast schwarz wurde.

Nach dieser Zeit betrug das Verhältnis von $B:K = 1.0:0.45$ (je 2.0 ml Lösung verbrauchten 3.00 ml 0.1n HCl bzw. 6.70 ml 0.1n NaOH).

Die Reaktionszeit in siedendem Äther wurde noch um weitere 8 Std. verlängert; das Verhältnis von $B:K$ blieb jedoch konstant. Die für das " Bu_2BK " spezifische

[†]) Von Äther befreite Lösung

Reaktion mit CS_2 zu gelbem K_2CS_3 blieb bei der erhaltenen Lösung aus.

Die tiefgefärbte Lösung wurde der Destillation unterworfen: Bei $80-82^\circ$ und 1-2 Torr gingen 9.5 g $\text{Bu}_2\text{B-Hex}$ (45.2 % d.Th.) über.

Als Rückstand blieb ein undestillierbares, nahezu schwarzes Harz.

Analyse:

$\text{Bu}_2\text{B-Hex}$

B: E = 111.5 mg, 5.39 ml 0.1n NaOH, 5.23 %; ber. 5.15 %

C: E = 3.859 mg, 10.628 mg CO_2 , 75.16 %; ber. 79.81 %

H: E = 3.859 mg, 4.940 mg H_2O , 14.32 %; ber. 14.86 %

Mol.-Gew.: E = 85.4 mg, $\Delta T = 0.099^\circ$, 200.0; ber. 210.22

Ergebnis: Bei der Reduktion von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung in Äther in Gegenwart von Hexen-1 erhält man in 45proz. Ausbeute Dibutyl-hexyl-boran. Die kaliumhaltige Verbindung verhält sich von " Bu_2BK " verschieden, wurde aber nicht identifiziert.

Versuch 8 Deuterolyse des Zwischenproduktes bei der Dehalogenierung von Bu_2BCl und von " Bu_2BK "

a. des Zwischenproduktes

Eine Lösung von 30.0 ml Bu_2BCl (150 mMol) in 300 ml Äther wurde in einem 500-ml-Dreihalskolben mit 300 mMol K (12 g) in Form von K/Na-Legierung versetzt.

Nach etwa 4stdg. Reaktionszeit wurde unterbrochen und das Verhältnis von B:Cl in je 5.0 ml Lösung bestimmt:

Cl: 11.50 ml 0.1n AgNO_3

B: 25.38 ml 0.1n NaOH

Verhältnis B:Cl = 1.0:0.45

Bei diesem Reaktionsstadium wurde die Deuterolyse vorgenommen. Dazu wurden 40.0 ml der ätherischen Reaktionslösung in der HV-Apparatur mit ca. 10 ml D_2O zersetzt und das entstandene Gas in eine Schlenkfalle getöplert. Die massenspektroskopische Analyse des Gases ergab folgende Zusammensetzung:

1.7 % D_2 , 94.3 % HD, 2.8 % H_2 , 1.2 % Luft +).

+) Der Luftgehalt des Gases rührt davon her, daß das D_2O und der Äther vor Gebrauch nicht entgast wurden.

b. des "Bu₂BK"

Die obige Reaktionslösung wurde bis zur Bildung von "Bu₂BK" bei der Siedetemperatur des Äthers weitergerührt (ca. 22 Stdn.). 50.0 ml der ätherischen "Bu₂BK"-Lösung wurden sodann wie beschrieben in der HV-Apparatur mit D₂O zersetzt und das entstehende Gas zur massenspektroskopischen Analyse in eine Schlenkfalle getöplert. Es setzte sich aus

5.5 % D₂, 90.6 % HD, 2.9 % H₂ und 1.0 % Luft [†]) zusammen.

Ergebnis: Die Deuterolyse des Zwischenproduktes bei der Dehalogenierung von Bu₂BCl und von "Bu₂BK" ergibt als Hauptbestandteil der entstehenden Gase jeweils HD, neben wenig D₂, H₂ und Luft.

Versuch 9 Umsetzung von Bu₂BCl mit K/Na-Legierung im Verhältnis 1 : 2
in abs. Benzol bei ca. 50⁰

Zu einer Lösung von 17.1 g Bu₂BCl (107 mMol) in abs. Benzol wurden unter Rühren 11 g Legierung langsam zugetropft.

Anfangs trat starke Erwärmung des Benzols ein, während nach Zugabe etwa der Hälfte der Legierung die exotherme Reaktion (vgl. die Reaktion in Äther) beendet schien. Deshalb wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 50⁰ erwärmt und 20 Stdn. gerührt. Gegenüber der Reaktion in Äther ergaben sich wegen der größeren Dichte von Benzol Abtrennschwierigkeiten für die Lösung von der Legierung.

Die Lösung des entstandenen Produktes besaß eine tief dunkelrotbraune Farbe, die manchmal beinahe schwarz erschien.

Analyse:

Nach einer Reaktionszeit von 20 Stdn. wurde das B : K-Verhältnis bestimmt. 5.0 ml wurden hydrolysiert.

K: 6.71 ml 0.1n HCl

B: 10.50 ml 0.1n NaOH

Verhältnis B : K = 1.0 : 0.64

Eine Wiederholung des Ansatzes ergab nach 22 Stdn.:

K: 1.10 ml 0.1n HCl

B: 1.70 ml 0.1n NaOH

Verhältnis B : K = 1.0 : 0.65

[†]) s. Fußnote S.93

Ergebnis: Die Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung führt auch in Benzol zum " Bu_2BK ", jedoch nur in etwa 65proz. Ausbeute, wobei allerdings bezüglich der Temperatur andere Bedingungen wie bei den Versuchen in Äther herrschten.

Versuch 10 Umsetzung von Bu_2BCl mit K/Na-Legierung im Verhältnis 1 : 2 in abs. n-Pentan

8.55 g Bu_2BCl (53 mMol) wurden in n-Pentan vorgelegt. Dazu tropfte man langsam 5 g Legierung.

Die erste Stufe der Reaktion verlief wiederum exotherm und brachte das Lösungsmittel zum Sieden. Nach Zugabe der Gesamtmenge Legierung wurde 23 Stdn. lang zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung jedoch kaum verfärbte.

Analyse:

5.0 ml Reaktionslösung wurden hydrolysiert und das B : K-Verhältnis bestimmt:

K: 0.60 ml 0.1n HCl

B: 6.66 ml 0.1n NaOH

Verhältnis: B : K = 1.0 : 0.09.

Ergebnis: Die Bildung von " Bu_2BK " erfolgt in Pentan wesentlich schwerer als in dem polaren Lösungsmittel Diäthyläther. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, die Reaktion nach Ablauf der ersten Stufe, der Dehalogenierung, besser abstoppen zu können als dies z.B. in Äther der Fall ist.

3. Reaktionen des "Dibutylborkaliums"

Versuch 11 Umsetzung von Bu_2BK mit Bu_2BCl

a. 10 ml einer ätherischen 0.292mol. " Bu_2BK "-Lösung ^{*)} (2.92 mMol) wurden in einem 100-ml-Kölbchen mit Magnetrührer vorgelegt. 2.92 mMol Bu_2BCl (466 mg), in wenig Äther gelöst, wurden unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Es schied sich augenblicklich KCl aus (Kalium- und Chloridnachweis). Nach dem Abfiltrieren blieb eine gelbliche Lösung, aus der nach dem Abziehen des Äthers i.Vak. ein gelbes Öl erhalten wurde. Die Destillation des Öles ergab als einzige Fraktion bei 55-60°/1-2 Torr Tributylboran Bu_3B . Lit. ⁵⁶ Sdp.₉ 90-91, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4191$. Als Rückstand blieb ein zähes, rotbraunes Harz, das nicht näher untersucht wurde. Der Rückstand war reduktionsaktiv und entwickelte mit Wasser Wasserstoff.

^{*)} Die Angabe bezieht sich auf den K-Gehalt der Lösungen, deren B : K-Verhältnis meist 1.0 : 0.75 betrug.

b. 100.0 ml "Bu₂BK"-Lösung (13.6 mMol) wurden vorgelegt und mit 13.6 mMol Bu₂BCl (2.55 ml) umgesetzt. Es bildete sich sofort KCl. Die Lösung wurde gelblich. Nach 1stdg. Rühren wurde abgefrittet.

Auswaage an KCl: 1.0 g; ber. 1.01 g

Auswaage an Flüssigkeit: 4.4 g ⁺); ber. 3.95 g ⁺⁺).

Die Destillation der Flüssigkeit ergab als einzige Fraktion bei 50-55°/1 Torr 2.5 g Bu₃B. Die Ölbadtemperatur betrug 90-100°. Als Rückstand blieben 1.5 g zähes Öl.

Analyse:

Rückstand

B: E = 147.2 mg, 14.00 ml 0.1n NaOH, 10.29 %

Hydrolyse-Wasserstoff: E = 153.0 mg, V = 12.00 ml (23°, 735 Torr)

V_O = 10.38 ml = 0.46 mMol

Mol.-Gew.: E = 116.3 mg, ΔT = 0.080°, 337.5

Ergebnis: Die Darstellung von Tetrabutyl-dibor aus "Bu₂BK" und Bu₂BCl nach Gl. (15) ist auf diesem Wege nicht möglich.

Versuch 12 Umsetzung von Bu₂BK mit (Me₂N)₂BCl

a. In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, wurden in 100 ml Äther 3.8 mMol (0.5 ml) (Me₂N)₂BCl vorgelegt. Unter Rühren tropften 3.8 mMol (25.0 ml) "Bu₂BK"-Lösung zu.

Anfangs fand unter KCl-Ausscheidung Entfärbung der "Bu₂BK"-Lösung statt, zum Schluß blieb eine gelbe Farbe bestehen. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch etwa 1 Stde. gerührt. Nach Abtrennung des KCl-Niederschlages und Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. bei Raumtemperatur hinterblieb eine gelbe Flüssigkeit. Diese wurde im ÖV der Destillation unterworfen. Als einzige Fraktion ging bei 55-60° wenig Bu₃B über, das noch durch seinen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1.4222$ identifiziert wurde.

Der zähflüssige Rückstand wurde nicht näher untersucht.

Auswaage an KCl: 280 mg, ber. 284 mg.

⁺) Nach Abziehen des Äthers i.Vak.

⁺⁺) Berechnet unter der Annahme von B:K = 1.0:0.75 in der "Bu₂BK"-Lösung. Also enthielt das Produkt noch Äther, was auch die weitere Stoffbilanz (2.5 g Bu₃B + 1.5 g Rückstand = 4.0 g (101 % d.Th.)) lehrt.

b. Zu einer Lösung von 30.0 mMol "Bu₂BK" in 200 ml Äther wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 30.0 mMol (Me₂N)₂BCl (4.0 g) zutropft.

Dabei schied sich unter Farbaufhellung der Lösung rasch KCl aus.

Auswaage an KCl: 2.15 g, ber. 2.24 g.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im WV wurde fraktioniert destilliert.

In der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle fanden sich 2.9 g (Me₂N)₄B₂ (97.5 % d.Th.), das durch IR-Spektrum, Reduktion von AgNO₃ und Stickstoffgehalt (E = 96.4 mg, 19.20 ml 0.1n HCl, 27.90 %; ber. 28.40 %) identifiziert wurde. Bei 60-70° und 5-6 Torr gingen 4.5 g Bu₃B (247 mMol), $n_D^{20} = 1.4200$ über. Der Rückstand wog 5.0 g (dunkelrotes Öl) und enthielt 8.0 % B (E = 377.3 mg, 24.90 ml 0.1n NaOH), Mol.-Gew. 348.5 (E = 96.1 mg, $\Delta T = 0.064^\circ$). Er enthielt nur Spuren Aminstickstoff.

Versuch 13 Umsetzung von Bu₂BK mit ätherischer HCl im Verhältnis 1 : 1

a. In einem 100-ml-Kölbchen wurden 20 ml "Bu₂BK"-Lösung (6.4 mMol) vorgelegt.

Aus einem Tropftrichter gab man langsam 4.5 ml einer 1.43mol. ätherischen Salzsäurelösung zu. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag unter Gasentwicklung (H₂). Nach dem Abfritten wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und die zurückbleibende gelbliche Flüssigkeit der Destillation im ÖV unterworfen.

1.Fraktion: wenig Bu₃B, Sdp.₁₋₂ 55-60°, $n_D^{20} = 1.4200$

2.Fraktion: 1 ml farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₋₂ 65-70° (Bu₂B-O-BBu₂)

Rückstand: gelbes, zähflüssiges Öl

Auswaage an KCl: 460 mg, ber. 474 mg

Analyse:

Bu₃B

B: E = 138.7 mg, 7.70 ml 0.1n NaOH, 6.00 %; ber. 5.93 %

Mol.-Gew.: E = 99.8 mg, $\Delta T = 0.125^\circ$, 185.0; ber. 182.17

Bu₂B-O-BBu₂

B: E = 115.8 mg, 8.08 ml 0.1n NaOH, 7.54 %; ber. 8.13 %

C: E = 5.115 mg, 13.524 mg CO₂, 72.15 %; ber. 72.19 %

H: E = 5.115 mg, 6.133 mg H₂O, 13.42 %; ber. 13.63 %

Mol.-Gew.: E = 38.8 mg, $\Delta T = 0.035^\circ$, 257.0; ber. 266.10

Rückstand (ber. für "(BBu)₆")

B: E = 118.4 mg, 16.42 ml 0.1n NaOH, 15.05 %; ber. 15.93 %

Mol.-Gew.: E = 156.4 mg, $\Delta T = 0.090^\circ$, 403.0; ber. 407.62 %

b. Der Versuch wurde mit den doppelten Mengen wiederholt. Es wurde diesmal hauptsächlich Bu₃B, Sdp.₁₋₂ 55-60° erhalten, daneben etwas Bu₄B₂O, Sdp.₁₋₂ 65-70°. Der Rückstand hatte auf Grund der etwas kürzeren Destillationsdauer eine andere Zusammensetzung (Ölbadtemperatur ca. 150°).

Analyse:

Rückstand (ber. für B₃Bu₅)

B: E = 115.2 mg, 10.05 ml 0.1n NaOH, 9.84 %; ber. 10.21 %

Mol.-Gew.: E = 108.8 mg, $\Delta T = 0.080^\circ$, 315.5; ber. 318.11

c. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde in einem den obigen völlig entsprechenden Versuch die sich entwickelnde Menge Wasserstoff gemessen. Dazu wurde der Versuch in einem 100-ml-Schlenkrohr ausgeführt, dessen seitlicher Ausgang mit einer Gasbürette verbunden war. Durch einen Tropftrichter wurden zu 0.96 mMol "Bu₂BK"-Lösung 0.5 ml 2n HCl zugetropft. Der sich entwickelnde Wasserstoff wurde in der Gasbürette aufgefangen. Hydrolyse-Wasserstoff: E = 0.96 mMol, V = 11.20 ml (20°, 753 Torr)
V₀ = 10.11 ml; ber. 10.75 ml

Ergebnis: Die Umsetzung von "Bu₂BK" mit ätherischer HCl im Verhältnis 1 : 1 führt zu der erwarteten Menge KCl und zur Freisetzung der äquivalenten Menge Wasserstoff (1 H₂ je 2 Mol "Bu₂BK"). An Stelle von Bu₄B₂ wurden als flüchtige Produkte Bu₃B bzw. Bu₄B₂O erhalten. Bu₄B₂O ist möglicherweise durch Eindringen von Sauerstoff in das Reaktionssystem und Reaktion mit Bu₄B₂ entstanden.

Die Destillationsrückstände sprechen für eine Abhängigkeit des Kondensationsgrades von der Temperatur und der Erhitzungsdauer.

Versuch 14 Umsetzung von Bu₂BK mit ätherischer HCl im Verhältnis 1 : 2

Die Durchführung dieses Versuches erfolgte in einem Schlenkrohr, zur Messung der sich entwickelnden Wasserstoffmenge in einer Gasbürette.

Zu 10.0 ml "Bu₂BK"-Lösung (0.96 mMol) tropfte man 1.0 ml einer 2n ätherischen HCl-Lösung.

Hydrolyse-Wasserstoff: E = 0.96 mMol, V = 24.40 ml (18°, 721 Torr)

V₀ = 21.23 ml; ber. 21.50 ml

Zur Bestimmung der übrigen Reaktionsprodukte wurde der Versuch mit den zehnfachen Mengen wiederholt.

Wie bei Versuch 13 beschrieben, bildete sich unter Gasentwicklung ein KCl-Niederschlag. Dieser wurde abgefrittet und die klare Lösung der fraktionierten Destillation unterworfen.

1. Fraktion: 1.4 g Bu_2BCl (8.7 mMol, 91 % d.Th.), Sdp.₁₋₂ 38-40°

2. Fraktion: 0.5 g BBu_3 (3.1 mMol), Sdp.₁₋₂ 55-60°, $n_D^{20} = 1.4195$

Rückstand: gelbes Öl

Analyse:

Bu_2BCl

B: E = 137.4 mg, 8.29 ml 0.1n NaOH, 6.53 %; ber. 6.74 %

Cl: E = 156.3 mg, 9.65 ml 0.1n AgNO_3 , 21.93 %; ber. 22.08 %

Der Destillationsrückstand wurde nicht näher untersucht.

Ergebnis: Die Umsetzung von " Bu_2BK " mit 2 Mol ätherischer HCl liefert neben 1 Mol H_2 in 91proz. Ausbeute Bu_2BCl .

Versuch 15 Untersuchung eines Destillationsrückstandes $(\text{B}_x\text{Prop}_y)_n$

In Ergänzung zu den Untersuchungen von Polyboralkylen wurde ein Destillationsrückstand der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{B}_x\text{Prop}_y)_n$ untersucht.

Analyse:

B_4Prop_6

B: E = 65.0 mg, 8.50 ml 0.1n NaOH, 14.11 %; ber. 14.33 %

Mol.-Gew.: E = 95.4 mg, $\Delta T = 0.072^\circ$, 307.5; ber. 301.88

Ergebnis: Neben der nicht isolierten Diborverbindung Bu_4B_2 sind Polybor-Verbindungen mit durchschnittlich 3, 4 und 6 Boratomen nachzuweisen. Trotz relativ niederen Molekulargewichtes sind sie nicht ohne Zersetzung destillierbar.

Versuch 16 Darstellung von $\text{B}_3\text{Bu}_2(\text{NMe}_2)_3$

Bei der Aufarbeitung von Ansätzen zur Darstellung von $\text{Bu}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2^+$ wurden höher siedende Fraktionen erhalten, die nochmals der Destillation im ÖV unterworfen wurden.

[†]) nach H.NÖTH und P.FRITZ, Z.anorg.allg.Chem. 324, 129 (1963)

Dabei ließ sich bei einer Badtemperatur von 120-150° eine farblose Fraktion isolieren. Ein exakter Siedepunkt kann nicht angegeben werden, da nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung standen und in einer Mikroapparatur ohne Thermometer gearbeitet werden mußte.

Analyse:

Ausgangssubstanz

B: E = 122.0 mg, 10.35 ml 0.1n NaOH, 9.16 %;

Mol.-Gew.: E = 103.5 mg, $\Delta T = 0.069^\circ$, 347.5

B₃Bu₂(NMe₂)₃

B: E = 130.1 mg, 13.33 ml 0.1n NaOH, 11.08 %; ber. 11.63 %

N (nach KJELDAHL): E = 86.5 mg, 9.00 ml 0.1n HCl, 14.57 %; ber. 15.06 %

C: E = 7.009 mg, 15.522 mg CO₂, 60.43 %; ber. 60.26 %

H: E = 7.009 mg, 7.931 mg H₂O, 12.66 %; ber. 13.03 %

Mol.-Gew.: E = 142.7 mg, $\Delta T = 0.115^\circ$, 287.5; ber. 278.99

Destillationsrückstand

B: E = 267.9 mg, 18.90 ml 0.1n NaOH, 7.62 %

N (nach KJELDAHL): E = 113.7 mg, 7.30 ml 0.1n HCl, 9.00 %

C: E = 3.882 mg, 9.657 mg CO₂, 67.89 %

H: E = 3.882 mg, 4.306 mg H₂O, 12.41 %

Mol.-Gew.: E = 305.5 mg, $\Delta T = 0.150^\circ$, 472.5

Die ermittelte Prozentsumme beträgt 96.92 %. Möglicherweise liegt der Bor-Wert zu tief. Aus den gefundenen Werten folgt das Atomverhältnis: B:N:C:H zu 1.0:0.91:8.0:17.6, was einem (Me₂N)_{0.91}B(CH₂)_{6.2n} mit n = 3.4 entspricht.

Ergebnis: Aus dem Rückstand der Bu₂B₂(NMe₂)₂-Darstellung ließ sich eine Verbindung der Zusammensetzung Bu₂B₃(NMe₂)₃ abtrennen. Der dabei verbleibende Destillationsrückstand ist wohl uneinheitlich.

Versuch 17 Umsetzung von Bu₂BK mit ClCOO⁺At

a. Zu 100 ml einer 0.26mol. "Bu₂BK"-Lösung tropften 26 mMol Chlorameisensäureäthylester (2.5 ml), in 40 ml Äther gelöst, unter Rühren zu. Unter schwacher Erwärmung trat Farbaufhellung ein und ein weißer Niederschlag von KCl schied sich aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde anschließend noch etwa 1 Sde. weitergerührt. Das abgefrittete KCl wog 1.90 g (98% d.Th.). Die Destillation des Filtrates führte zu 2 Fraktionen.

1. Fraktion: 2 ml Bu_3B (8.2 mMol, 31.5 % d. eingesetzten Menge bezogen auf Bor), Sdp.₁ 55°.

2. Fraktion: 1.5 g $\text{Bu}_2\text{BCOO}\ddot{\text{A}}\text{t}$ (30 % d.Th.), Sdp.₁ 60-70°

In der Ausfrierfalle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt war, fand sich eine geringe Menge einer Bor-freien, also rein organ. Flüssigkeit von typisch esterartigem Geruch. Sie wurde nicht näher untersucht, doch kann es sich möglicherweise um Ameisensäureäthylester gehandelt haben, wie ein Vergleich der Brechungsindices zeigt:

$\text{HCOO}\ddot{\text{A}}\text{t}$: $n_{\text{D}}^{20} = 1.3597$, gefunden: $n_{\text{D}}^{20} = 1.3550$

Analyse:

$\text{Bu}_2\text{BCOO}\ddot{\text{A}}\text{t}$

B: E = 47.0 mg, 2.45 ml 0.1n NaOH, 5.63 %; ber. 5.46 %

Mol.-Gew.: E = 108.7 mg, $\Delta T = 0.132^\circ$, 190.5; ber. 198.13

b. 45.0 mMol " Bu_2BK "-Lösung (300 ml) wurden vorgelegt und 45.0 mMol

$\text{ClCOO}\ddot{\text{A}}\text{t}$ (4.3 ml) zugetropft. Unter Erwärmung und Farbaufhellung schied sich KCl aus. Man ließ noch ca. 2 Stdn. bei Zimmertemperatur reagieren und frittete dann ab.

Vom gelben Filtrat wurde im WV der Äther entfernt.

Die Destillation ergab:

1. Fraktion: 2.7 g $\text{Bu}_2\text{BCOO}\ddot{\text{A}}\text{t}$ (30.3 % d.Th.), Sdp.₅ 55-60°

2. Fraktion: 4.7 g Bu_3B (25.9 mMol, 57.5 % d.Th.), Sdp.₅ 65°, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4198$

Rückstand: 6.7 g Öl.

Bei der Redestillation ging $\text{Bu}_2\text{BCOO}\ddot{\text{A}}\text{t}$ beim Sdp.₅ 60° über.

Analyse:

$\text{Bu}_2\text{BCOO}\ddot{\text{A}}\text{t}$

C: E = 3.964 mg, 9.839 mg CO_2 , 67.74 %; ber. 66.67 %

H: E = 2.640 mg, 2.770 mg H_2O , 11.74 %; ber. 11.72 %

In der Falle fand sich wie unter a. die esterartig riechende, organ. Verbindung.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von " Bu_2BK " mit $\text{ClCOO}\ddot{\text{A}}\text{t}$ entsteht in 30proz. Ausbeute der Dibutylboryl-ameisensäureäthylester.

Versuch 18 Umsetzung von Bu_2BCl mit Propionsäure

100.0 mMol Bu_2BCl (18.70 ml) wurden ohne Lösungsmittel zu 100.0 mMol $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (7.5 ml) gegeben und gerührt. Es setzte sofort eine starke HCl -Entwicklung unter Erwärmung ein, die nach etwa einer Stde. beendet war. Auswaage Rohprodukt: 196.0 g, ber. 197.6 g

Destillation:

3 g Vorlauf, Sdp.₁₋₂ 48-50°

155 g $\text{Bu}_2\text{BOOCC}_2\text{H}_5$, Sdp.₁₋₂ 55-60°

38 g brauner, dickflüssiger Rückstand.

Analyse:

$\text{Bu}_2\text{BOOCC}_2\text{H}_5$

B: E = 47.5 mg, 2.35 ml 0.1n NaOH, 5.35 %; ber. 5.46 %

C: E = 2.420 mg, 5.707 mg CO_2 , 64.35 %; ber. 66.67 %

H: E = 2.420 mg, 2.676 mg H_2O , 12.37 %; ber. 11.72 %

Ergebnis: Die Umsetzung von Bu_2BCl mit Propionsäure führt zu HCl und $\text{Bu}_2\text{B-O-CO}\ddot{\text{A}}\text{t}$, das mit dem nach Versuch 17 dargestellten $\text{Bu}_2\text{BCOO}\ddot{\text{A}}\text{t}$ isomer ist.

Versuch 19 Umsetzung von Bu_2BK mit ClCOCH_3

200 ml einer 0.26mol. " Bu_2BK "-Lösung (52 mMol) wurden in einem 250-ml-Zweihalskolben vorgelegt. 52 mMol ClCOCH_3 (3.64 ml) in 50 ml Äther tropften unter Rühren zu. Der Äther kam während der Reaktion zum Sieden. Nach 1 Stde. Rühren wurde abgefrittet (von 3.5 g KCl , (89.7 % d.Th.), das rotbraune Filtrat im WV eingeeengt und fraktioniert destilliert.

1. Fraktion: 5.0 ml Bu_3B (20.4 mMol, 39.2 % d.Th.), Sdp.₁₋₂ 55-60° $n_{\text{D}}^{20} = 1.4220$

2. Fraktion: 3.0 g $\text{Bu}_2\text{BCOCH}_3$ (35 % d.Th.), Sdp.₁₋₂ 80-85°, $n_{\text{D}}^{18} = 1.4349$

Das IR-Spektrum zeigt eine CO-Valenzschwingung bei 1620 cm^{-1} .

Rückstand: wenig rotes, zähes Öl.

Analyse:

$\text{Bu}_2\text{BCOCH}_3$

B: E = 103.5 mg, 5.95 ml 0.1n NaOH, 6.21 %; ber. 6.44 %

C: E = 3.677 mg, 10.01 mg CO_2 , 74.29 %; ber. 71.44 % +)

H: E = 3.677 mg, 3.96 mg H_2O , 12.05 %; ber. 12.61 %

Mol.-Gew.: E = 74.9 mg, $\Delta T = 0.112^\circ$, 155.0; ber. 168.09

+) Der zu hohe C- und zu geringe H-Wert deutet auf eine Verunreinigung des Produktes durch Bu_3B hin.

Ergebnis: Aus "Bu₂BK" und ClCOCH₃ entsteht in 35proz. Ausbeute ein Dibutylboryl-methyl-keton.

Versuch 20 Umsetzung von Bu₂BK mit ClCOPh

Zu 150 ml einer 0.15mol. "Bu₂BK"-Lösung (22.5 mMol) gab man unter Rühren 50 ml einer ätherischen Lösung von 22.5 mMol PhCOCl (3.26 g).

Unter Sieden des Äthers bildete sich sofort ein Niederschlag von KCl.

Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt.

Nach dem Abfiltrieren von 1.65 g KCl (97.7 % d.Th.) wurde das Filtrat fraktioniert destilliert.

1. Fraktion: 1 ml Bu₃B (4.07 mMol, 18.1 % d.Th.) Sdp.₁ 55-60° n_D²⁰ = 1.4205

2. Fraktion: 4.2 g Bu₂BCOPh (80.5 % d.Th.), Sdp.₁ 110-111°

Rückstand: gelbes, zähes Öl.

Das Bu₂BCOPh wurde redestilliert, wobei 2.9 g Substanz vom Sdp.₁ 110° (55.5 % d.Th.) erhalten wurden.

Die CO-Valenzschwingung liegt im IR-Spektrum der Verbindung bei 1725 cm⁻¹.

Analyse:

Bu₂BCOPh

B: E = 149.7 mg, 6.80 ml 0.1n NaOH, 4.92 %; ber. 4.70 %

C: E = 5.001 mg, 13.516 mg CO₂, 73.75 %; ber. 78.26 %[†])

H: E = 5.001 mg, 4.578 mg H₂O, 10.24 %; ber. 10.09 %

Mol.-Gew.: E = 105.4 mg, ΔT = 0.103°, 237.5; ber. 230.20

Ergebnis: Bu₂BK reagiert mit ClCOPh in 80.5proz. Rohausbeute bzw. 55.5proz. Endausbeute zum Dibutylboryl-phenyl-keton.

Versuch 21 Umsetzung von Bu₂BK mit BPh₃ im Verhältnis 1 : 1

In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer befanden sich 100 ml einer 0.165mol. "Bu₂BK"-Lösung (26.5 mMol). Eine äquimolare Menge BPh₃ (6.42 g) tropfte man als ätherische Lösung langsam unter Rühren zu.

Dabei entfärbte sich die rothraune "Bu₂BK"-Lösung, und nach einiger Zeit fiel ein dicker, weißer Niederschlag aus.

Der mit Äther gewaschene Niederschlag wurde i.Vak. getrocknet.

Auswaage: 7.0 g K(BHPh₃) (93.5 % d.Th.).

[†]) Zu niedriger C-Wert, da ohne Zuschlag verbrannt.

Das vom Äther im WV befreite Filtrat ergab bei der fraktionierten Destillation 2 Fraktionen.

1. Fraktion: 5 ml Bu_3B (20.2 mMol, 76.8 % d.Th.), Sdp._1 55°, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4195$
2. Fraktion: 2 g $(\text{BuBC}_4\text{H}_8)_2$ (8.06 mMol, 60.8 % d.Th.), Sdp._1 70-75° +)

Analyse:

$\text{K}(\text{BHPb}_3)$

B: E = 63.3 mg, 2.30 ml 0.1n NaOH, 3.94 %; ber. 3.83 %

K: E = 95.1 mg, 113.0 mg KBPh_4 , 12.97 %; ber. 13.85 %

C: E = 3.170 mg, 8.541 mg CO_2 , 73.52 %; ber. 76.59 %

H: E = 3.149 mg, 1.625 mg H_2O , 5.77 %; ber. 5.36 %

Hydrid-Wasserstoff: E = 85.5 mg, V = 8.24 ml (22°, 717 Torr)

V_0 = 7.0 ml; ber. 7.46 ml.

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{BC}_4\text{H}_8)_2$

B: E = 100.0 mg, 7.40 ml 0.1n NaOH, 8.01 %; ber. 8.72 %

C: E = 4.097 mg, 11.09 mg CO_2 , 73.87 %; ber. 77.44 % ++)

H: E = 4.097 mg, 4.77 mg H_2O , 13.03 %; ber. 13.84 %

Mol.-Gew.: E = 147.0 mg, ΔT = 0.135°, 252.5; ber. 248.14

Ergebnis: Die Umsetzung von Triphenylboran mit Bu_2BK führt zum Kalium-triphenylboranat und dimerem Butyl-butenyl-boran.

Versuch 22 Umsetzung von Bu_2BK mit gasförmigem Diboran

In einem 250-ml-Kolben, versehen mit einem Gaseinleitungsrohr, wurden 200 ml einer 0.365mol. " Bu_2BK "-Lösung vorgelegt und Diboran, entwickelt aus NaBH_4 und BF_3 -Ätherat in Diglyme, eingeleitet.

Nach einiger Zeit bildete sich ein schleimiger Niederschlag, dessen Menge während des Einleitens dauernd zunahm. Als keine weitere Niederschlagsbildung mehr erkennbar war, wurde der Diboranstrom unterbrochen, der Niederschlag abgefrittet und mehrmals mit Äther gewaschen. Die Ausbeute an trockenem KBH_4 betrug 3.9 g (100 % bezogen auf " Bu_2BK ").

+) Unter der Annahme, daß das eingesetzte " Bu_2BK " ein Molverhältnis K : B = 0.75 : 1.0 besaß, lagen in Lösung 35.3 mMol B vor. Der Borgehalt der flüchtigen Produkte wurde zu 36.4 mMol ermittelt. Dies deutet darauf hin, daß in der " Bu_2BK "-Lösung weniger K enthalten war, als obigem Verhältnis entspricht. Die angegebenen prozentualen Angaben beziehen sich auf das eingesetzte " Bu_2BK ".

++) Ohne Zuschlag verbrannt, daher zu niedriger C-Wert.

Die Destillation des Filtrates ergab neben Äther im wesentlichen 2 Fraktionen:

1. Fraktion: 2.5 g Bu_3B (13.7 mMol), Sdp.₁₋₂ 55-60°, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4194$

2. Fraktion: 1.0 g $\text{Bu}_4\text{B}_2\text{H}_2$ (3.97 mMol), Sdp.₁₋₂ 71-75°, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4432$

Rückstand: zähes, braunes Öl .

Analyse:

KBH_4

B: E = 72.7 mg, 12.40 ml 0.1n NaOH, 18.46 %; ber. 20.05 %

K: E = 72.3 mg, 13.00 ml 0.1n HCl, 70.30 %; ber. 72.45 %

H: E = 3.857 mg, 2.669 mg H_2O , 7.74 %; ber. 7.49 %

$\text{Bu}_4\text{B}_2\text{H}_2$

B: E = 86.6 mg, 7.10 ml 0.1n NaOH, 8.85 %; ber. 8.57 %

Mol.-Gew.: E = 86.5 mg, $\Delta T = 0.079^\circ$, 253.9; ber. 253.18.

Das IR-Spektrum zeigt bei 1560 cm^{-1} eine starke B-H-B-Brückenschwingung, jedoch keine Absorption im Bereich der B-H-Valenzschwingungen ($2500\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$).

Ergebnis: Bei der Umsetzung von " Bu_2BK " mit Diboran können nur zwei Produkte mit Sicherheit identifiziert werden: KBH_4 und $\text{Bu}_4\text{B}_2\text{H}_2$. Über die Stöchiometrie der Reaktion sind aus diesem Versuch keine näheren Angaben zu machen, jedoch bildet sich KBH_4 quantitativ.

Versuch 23 Umsetzung von Bu_2BK mit Decaboran

a. Zu 2.22 g $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (18.2 mMol) in 50 ml Äther wurden unter Rühren 50 ml einer 0.365mol. " Bu_2BK "-Lösung (18.2 mMol) zugetropft. Die " Bu_2BK "-Lösung entfärbte sich unter Gasen und ein weißer Niederschlag von $\text{KB}_{10}\text{H}_{13}$ fiel aus.

Nach Beendigung der Reaktion wurde abgefrittet und $\text{KB}_{10}\text{H}_{13}$ mehrmals mit abs. Äther gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 2.5 g (86 % d.Th.).

Das Filtrat bestand nach Entfernen des Lösungsmittels aus einer gelben Flüssigkeit.

Die HV-Destillation lieferte bei $41\text{-}45^\circ$ etwas Bu_3B , $n_{\text{D}}^{20} = 1.4190$. Der Rückstand bestand aus einem zähen, braunen Harz, das AgNO_3 reduzierte und auf Wasserzusatz Wasserstoff entwickelte.

Analyse:

$\text{KB}_{10}\text{H}_{13}$

B: E = 108.4 mg, 65.50 ml 0.1n NaOH, 65.50 % ⁺) ber. 67.46 %

K: E = 96.9 mg, 5.30 ml 0.1n HCl, 21.40 % ⁺), ber. 24.38 %

b. 13.6 mMol " Bu_2BK "-Lösung (100 ml) wurden vorgelegt und eine Lösung von 13.6 mMol $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (1.65 g) in 50 ml Äther unter Rühren zugetropft. Der entstehende Wasserstoff (gef. 148.0 ml, ber. 153.0 ml) wurde in einer Gasbürette aufgefangen. Die Ausbeute an $\text{KB}_{10}\text{H}_{13}$ betrug 2.1 g (96.4 % d.Th.).

Im Filtrat zeigten sich noch B-H-Banden des Decaborans.

Das flüssige Rohprodukt wog 1.9 g (ber. 2.5 g), aus dem sich durch Destillation im ÖV bei Sdp.₁₋₂ 52-56° 0.8 g Bu_3B (4.4 mMol) 64.5 % d.Th. bezogen auf " Bu_2BK ") abdestillieren ließen. Es blieb 1.0 g eines dunklen Öles zurück.

Ergebnis: Bu_2BK reagiert unter H_2 -Entwicklung mit $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ zum Kaliumdeca-boranat $\text{KB}_{10}\text{H}_{13}$.

Versuch 24 Umsetzung von Bu_2BK mit CO_2

Durch 50 ml einer 0.205mol. ätherischen Lösung von " Bu_2BK " (10.2 mMol) wurde so lange ein mit konz. H_2SO_4 getrockneter CO_2 -Strom geleitet, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der Niederschlag von K_2CO_3 ⁺⁺) wurde abgetrennt, mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet.

K_2CO_3 -Ausbeute: 900 mg (90.8 % d.Th.).

Das gelbe Filtrat wurde im ÖV destilliert. Als einzige Fraktion ging zwischen 55-60°/1-2 Torr Bu_3B über. Bei weiterem Erhitzen stieg zwar der Siedepunkt bis auf 80°, doch handelte es sich hierbei nur um überhitztes Bu_3B , das sich wohl durch Disproportionierungsreaktion im Rückstand immer neu bildete.

Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden die Ergebnisse bestätigt, doch variierte die Menge erhaltenen Tributylborans, je nach Höhe und Dauer des Erhitzens.

⁺) Die von dem berechneten Bor- und Kalium-Wert relativ stark abweichend gefundenen Analysenwerte sind auf die schwere Zerstörbarkeit des Decaboranmoleküls zurückzuführen.

⁺⁺) Die qualitative Analyse zeigte, daß das weiße Pulver kein Bor enthielt. Es ließen sich nur K und CO_2 (Ansäuern) nachweisen. Die Verbindung war wasserlöslich und enthielt keine organischen Bestandteile. Es handelte sich demnach um K_2CO_3 .

Ergebnis: Bu_2BK und CO_2 setzen sich zu K_2CO_3 und (Bu_2B) um, wobei sich letzteres bei der Destillation in Bu_3B und $(\text{BuB})_x$ disproportioniert.

Versuch 25 Umsetzung von Bu_2BK mit CS_2

Zu 180 ml einer 0.17 mol. " Bu_2BK "-Lösung (33.4 mMol) fügte man 33.4 mMol CS_2 (2.0 ml) unter Rühren zu.

Sofort bildete sich ein voluminöser, gelber Niederschlag. Nach Zugabe der Gesamtmenge CS_2 wurde noch 1 Stde. weitergerührt und anschließend abgefrittet. Nach zweimaligem Waschen mit Äther und Trocknen wog der Niederschlag 3.0 g (16.15 mMol K_2CS_3 , 96.7 % d.Th.).

Das Filtrat wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels der Destillation unterworfen. Als einzige Fraktion wurde zwischen 55 und 60°/1-2 Torr Bu_3B erhalten, $n_D^{20} = 1.4239$ (Das Bu_3B war nicht ganz rein, Geruch nach " CS_2 ").

Bei einer Steigerung der Ölbadtemperatur auf 150° wurde noch weiteres Bu_3B , das durch Disproportionierung neu gebildet wurde, erhalten. Der Destillationsrückstand war schwefelhaltig.

Analyse:

K_2CS_3

S: E = 133.6 mg, 456.0 mg BaSO_4 , 47.0 %; ber. 51.61 %

Das Festprodukt zersetzte sich, wie das vom K_2CS_3 bekannt ist, im Laufe der Zeit unter CS_2 -Abgabe und Farbaufhellung zu K_2S und zeigte die für K_2CS_3 bekannten Eigenschaften (Reaktion mit Pb^{++} , Hygroskopie).

Destillationsrückstand

S: E = 235.0 mg, 88.3 mg BaSO_4 , 5.16 %

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Bu_2BK mit CS_2 bildet sich K_2CS_3 und ein schwefelhaltiges Rückstandsprodukt.

Versuch 26 Umsetzung von Bu_2BK mit Schwefel

Man löste 93.6 mg Schwefel (2.92 mMol) in 50 ml abs. Benzol. 2.92 mMol " Bu_2BK " (10 ml einer 0.292 mol. Lösung) wurden unter Rühren zu der benzolischen Schwefellösung getropft.

Augenblicklich schied sich ein gelber Niederschlag von Kaliumdisulfid aus.

Nach dem Abfritten und Entfernen der Lösungsmittel i.Vak. hinterblieb ein zähes, gelbes, schwefelfreies Öl.

Wegen seines offensichtlich sehr hohen Molgewichtes war ΔT nicht mehr verlässlich ablesbar.

Der Schwefel hatte sich mit dem Kalium quantitativ zum K_2S_2 umgesetzt.

Auswaage: 202.0 mg K_2S_2 , (97.2 % d.Th.).

Auf eine quantitative Analyse des Kaliumdisulfids wurde verzichtet, da sowohl das Umsetzungsverhältnis als auch die Ausbeute auf diese Verbindung hinweisen.

Ergebnis: Bu_2BK und S_8 setzen sich zum entsprechenden K_2S_2 und einem hochpolymeren $(BuB)_x$ um.

Versuch 27 Umsetzung von Bu_2BK mit gasförmigem NH_3

Ein mit KOH getrockneter NH_3 -Strom wurde 1 Stde. lang in 10 ml einer 0.292mol. " Bu_2BK "-Lösung eingeleitet. Dabei hellte sich die rotbraune Farbe nach gelb auf. Anschließend entfernte man die leichtflüchtigen Anteile i.Vak. Es blieb ein gelbes Öl zurück, dessen IR-Spektrum weder B-N- noch N-H-Banden zeigte. Deshalb wurde auf eine nähere Untersuchung verzichtet.

Ergebnis: Eine ätherische " Bu_2BK "-Lösung und gasförmiges NH_3 reagieren bei Raumtemperatur nicht miteinander.

Versuch 28 Umsetzung von Bu_2BK mit gasförmigem Dimethylamin

Eine dem Versuch 27 völlig analoge Umsetzung von 10 ml " Bu_2BK "-Lösung mit $HNMe_2$ lieferte ein gelbes Öl, in dem IR-spektroskopisch weder eine B-N- noch eine N-H-Bande zu erkennen war. Eine Wiederholung des Versuchs mit 50 ml " Bu_2BK "-Lösung bei längerer Reaktionszeit verlief ebenfalls erfolglos.

Ergebnis: $HNMe_2$ und Bu_2BK reagieren in Äther bei Zimmertemperatur nicht miteinander.

IV. Synthese und Reaktionen von Bor-Mangan-Verbindungen

Versuch 29 Darstellung von $(Me_2N)_2B-Mn(CO)_5$ aus $(Me_2N)_2BCl$ und $NaMn(CO)_5$

Darstellung von $NaMn(CO)_5$:

Die Apparatur, bestehend aus einem 250-ml-Dreihalskolben, an dessen Boden sich ein Hahn befindet, Rührer, Tropftrichter und Stickstoffüberleitung wurde zunächst sehr sorgfältig mit Stickstoff ausgespült. Für die Reduktion von 2.0 g $Mn_2(CO)_{10}$ wurden dann 400 g 1proz. Natriumamalgam eingefüllt. Das Carbonyl löste man in 150 ml abs. stickstoffgesättigtem THF und fügte die Lösung schnell unter Luftausschluß dem Amalgam zu. Anschließend wurde 1-2 Stdn. kräftig gerührt, damit das Amalgam gut mit der Lösung durchmischt wurde.

Nach beendeter Reaktion hatte sich die anfangs gelbe Lösung aufgehellt und einen hellgrünen Farbton angenommen. Das flüssige Amalgam wurde durch den Hahn abgelassen.

Für Umsetzungen in Äther entfernt man nun das THF durch leichtes Erwärmen im WV und versetzt dann mit stickstoffgesättigtem Äther.

Zu 10.2 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ (aus 2.0 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) gab man in Äther 10.2 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ (1.35 g). Nach 2-3stdg. Rühren bei Raumtemperatur färbte sich die Lösung blutrot und es entstand ein weißer Niederschlag von NaCl^+ .

Die rote Lösung wurde mittels einer G4-Fritte vom Kochsalz (592 mg, 99.5 % d.Th.) abgetrennt und i.Vak. der größte Teil des Lösungsmittels entfernt. Zum Teil schieden sich hierbei schon orangerote Kriställchen aus. Der Rest konnte mit Hilfe von Pentan oder Petroläther ausgefällt werden.

Die so erhaltene Substanz ist zum Teil noch stark verunreinigt. Reine Produkte erhält man, wenn man eine konzentrierte ätherische Lösung in der Kälte längere Zeit stehen läßt, wobei sich allmählich schöne orangefarbene Kriställchen abscheiden, Fp. 58-60° (Zers.). Ausbeute: 2.20 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$, (74.8 % d.Th.).

Die Ausbeuten bei dem sehr oft wiederholten Versuch lagen stets zwischen 70 und 80 % d.Th.

An Stelle von Äther kann als Lösungsmittel auch THF verwendet werden; die Aufarbeitung erweist sich dann jedoch als schwieriger, da die Verbindung meist nur mehr als rotes Öl anfällt, das nur schwer zur Kristallisation zu bringen ist.

Analyse:

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$

B: E = 34.3 mg, 1.15 ml 0.1n NaOH, 3.62 %; ber. 3.68 %

Mn: E = 56.5 mg, 1.97 ml 0.1n ÄDTE, 19.15 %; ber. 18.69 %

N: (nach DUMAS) E = 4.898 mg, 0.4116 ml N_2 , 9.19 %; ber. 9.53 %

(nach KJELDAHL) E = 49.8 mg, 3.30 ml 0.1n HCl, 9.27 %; ber. 9.53 %

C: E = 3.989 mg, 5.44 mg CO_2 , 37.22 %; ber. 36.75 %

H: E = 3.242 mg, 1.206 mg H_2O , 4.16 %; ber. 4.09 %

+) Versuchsweise wurden Umsetzungen bei -78° durchgeführt. Hierbei blieb die Farbe der Lösung gelblich und verfärbte sich erst bei der Aufarbeitung bei Zimmertemperatur rot.

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der zu geringen Löslichkeit in Benzol und Dioxan nicht durchgeführt werden.

Ergebnis: Durch Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in Äther oder THF entsteht in 70-80proz. Ausbeute $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$.

Versuch 30 Versuch zur Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ im Einschlußrohr

In ein Einschlußrohr wurden 1.0 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 20 ml $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ eingefüllt und unter Stickstoffatmosphäre eingeschmolzen. Im Heizofen wurde dann 50 Std. lang auf 200° erhitzt. Versuche bei weniger hohen Temperaturen und kürzerer Reaktionszeit zeigten keine Veränderung des Reaktionsgemisches.

Es hatte sich ein heller Niederschlag gebildet. Beim Öffnen des Rohres entwich freigesetztes Gas (wahrscheinlich CO) mit großer Heftigkeit.

Das Festprodukt wurde abgefrittet und mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen an der Ölpumpe hinterblieb ein fast farbloses Pulver. Auswaage: 0.96 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl} \cdot 2 \text{MnCl}_2$ (100 % d.Th. bezogen auf Mn).

Analyse:

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl} \cdot 2 \text{MnCl}_2$

B: E = 81.6 mg, 2.00 ml 0.1n NaOH, 2.65 %; ber. 2.80 %

Mn: E = 43.1 mg, 2.30 ml 0.1n ÄDTE, 29.35 %; ber. 28.46 %

Cl: E = 32.6 mg, 4.15 ml 0.1n AgNO_3 , 45.10 %; ber. 45.92 %

N (KJELDAHL): E = 86.1 mg, 4.20 ml 0.1n HCl, 6.82 %; ber. 7.26 %

C: E = 5.202 mg, 2.100 mg CO_2 , 11.02 %; ber. 12.44 %

H: E = 5.202 mg, 1.473 mg H_2O , 3.17 %; ber. 3.11 %

Ergebnis: Beim Erhitzen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ auf 200° werden sämtliche CO-Gruppen entbunden und es entsteht ein Produkt der Summenformel $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl} \cdot 2 \text{MnCl}_2$.

Versuch 31 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit Br_2

In einem 100-ml-Zweihalskölbchen mit Tropftrichter, Stickstoffüberleitung und Magnetührer befanden sich 0.50 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ gelöst in 50 ml Äther. Eine frisch bereitete ätherische Bromlösung wurde langsam unter Rühren zugetropft. Die anfänglich rote Lösung färbte sich gelblich unter Abscheidung eines gelben Niederschlages. Nach Zugabe eines geringen Bromüberschusses wurde noch eine weitere Stde. gerührt und anschließend

abgefrittet. Das Filtrat hinterließ nach Entfernen des Äthers im WV hellgelbes Bis(dimethylamino)-borbromid. Die Festschubstanz, $(\text{CO})_5\text{MnBr}$, wurde mit Äther gewaschen und getrocknet. Sie enthielt kein Bor und war luftunempfindlich. Auf eine quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde wegen der geringen Einwaagen (1.71 mMol) verzichtet, doch sprechen die Analysenwerte der isolierten Verbindungen eindeutig für die glatt erfolgte Spaltung der B-Mn-Bindung.

Analyse:

$(\text{CO})_5\text{MnBr}$

Br: E = 88.6 mg, 3.16 ml 0.1n AgNO_3 , 28.59 %; ber. 29.07 %

Mn: E = 114.2 mg, 4.11 ml 0.1n ÄDTE , 19.77 %; ber. 19.99 %

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$

Br: E = 86.2 mg, 4.85 ml 0.1n AgNO_3 , 44.96 %; ber. 44.73 %

Ergebnis: $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ wird durch Brom in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ und $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ gespalten.

Versuch 32 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit Chlorwasserstoff

1.02 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ (3.48 mMol) wurden in einem 250-ml-Dreihalskolben in 150 ml Äther gelöst und unter Rühren mit einem Überschuß an 0.1n ätherischer HCl versetzt.

Nach 1tägigem Rühren lag eine gelbe Lösung und ein fester Niederschlag vor. Dieser wurde abgefrittet und zur Reinigung mit THF gewaschen. Nach dem Trocknen hinterblieben 550 mg (6.75 mMol, 97.2 % d.Th.) rein weißes $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$.

Die ätherische Lösung wurde im WV eingengt, wobei das gesamte Mangancarbonyl (840 mg, 97.6 % d.Th.) auskristallisierte und durch den Schmelzpunkt von 154-155° identifiziert werden konnte. Schließlich hinterblieb noch eine leicht hydrolysierende, farblose Festschubstanz, die nur B und Cl an nachweisbaren Elementen enthielt und als $\text{BCl}_3\text{-Ätherat}$, Fp. 50-52°, identifiziert wurde.

Analyse:

$\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$

Cl: E = 42.2 mg, 5.20 ml 0.1n AgNO_3 , 43.69 %; ber. 43.48 %

$\text{BCl}_3\cdot\text{Ät}_2\text{O}$

B: E = Gesamtmenge, 31.50 ml 0.1n NaOH , 3.15 mMol, ber. 3.48 mMol.

Zum Nachweis des zunächst entstehenden Mangancarbonylwasserstoffs HMn(CO)_5 wurde ein gesonderter, kleiner Ansatz durchgeführt. Hierzu wurde in einem 100-ml-Schlenkrohr wenig $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn(CO)}_5$ vorgelegt und aus einem Tropftrichter ätherische HCl unter Rühren zugetropft. Der seitliche Hahn war vakuumdicht mit einer Falle verbunden, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt und vor Beginn der Reaktion evakuiert wurde.

Nach vollständiger Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn(CO)}_5$ wurden die flüchtigen Anteile in die gekühlte Falle destilliert, in der sich eine ätherische Lösung von farblosem Carbonylwasserstoff, der schon durch seinen charakteristischen, unangenehmen Geruch auffiel, sammelte. Beim Schütteln an der Luft schied sich rasch $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ aus, das die Lösung gelb färbte.

Das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurde isoliert und durch seinen Schmelzpunkt von 154-155° charakterisiert. Lit. Fp. 155°.

Ergebnis: Überschüssiger Chlorwasserstoff reagiert mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn(CO)}_5$ in Äther zu $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$, BCl_3 und HMn(CO)_5 . Das BCl_3 wird dabei in Form seines Ätherates $\text{BCl}_3\cdot\text{Ät}_2\text{O}$ erhalten, während sich HMn(CO)_5 im Laufe der Reaktion in Wasserstoff und Mangancarbonyl zersetzt.

Versuch 33 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn(CO)}_5$ mit Wasserstoff

1.0 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn(CO)}_5$ wurde, in abs. Äther gelöst, 3 Tage lang mit Wasserstoff bei ca. 100 atm Druck und Raumtemperatur im Autoklaven umgesetzt. Es war eine braun-rote Lösung entstanden, aus der beim Einengen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ auskristallisierte. Etwas davon hatte sich schon während der Reaktion an der Gefäßwand abgesetzt.

Das Filtrat wurde bei Normaldruck destilliert, wobei mit dem Äther eine flüchtige Borverbindung abdestillierte, die IR-spektroskopisch als Bis(dimethylamino)-boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ identifiziert wurde. Die B-H-Schwingungsbande erschien bei 2500 cm^{-1} .

Das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ ist mit Äther flüchtig. Zur Trennung muß über eine gute Kolonne destilliert werden. Dazu waren jedoch die vorliegenden Mengen viel zu gering. Das Auftreten der B-H-Schwingung sowie der qualitative Nachweis von Bor und Amin in der Ätherlösung wurden für die Identifizierung als genügend betrachtet. Im Destillationsrückstand blieben dunkle, nicht näher definierbare Produkte zurück.

Ergebnis: $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ setzt sich mit Wasserstoff bei 100 atm Druck zu $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ um, wobei wohl $\text{HMn}(\text{CO})_5$ als Zwischenprodukt auftreten dürfte.

Außerdem bildeten sich noch weitere, nicht charakterisierte Produkte.

Versuch 34 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit Schwefel

Zu einer Lösung von 0.399 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ (1.36 mMol) in 50 ml Äther wurden 1.36 mMol Schwefel (43.6 mg) in 40 ml Benzol unter Rühren zugetropft. Die ursprünglich rote Lösung färbte sich gelb. Ein ockerfarbener Niederschlag bildete sich langsam. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 20 Stdn. gerührt. Das Festprodukt wurde abgetrennt, mehrmals mit Äther gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausbeute: 440 mg $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-S-Mn}(\text{CO})_5$, (99.5 % d.Th.). Die Löslichkeit in den üblichen protoneninaktiven Lösungsmitteln war zu gering, um ein Umkristallisieren zu ermöglichen.

Der Auswaage entsprechend hatte sich der gesamte Schwefel umgesetzt. Bei der Hydrolyse entwickelt sich H_2S (Geruch, Pb^{++}).

Analyse:

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-S-Mn}(\text{CO})_5$

B: E = 73.0 mg, 2.20 ml 0.1n NaOH, 3.25 %; ber. 3.32 %

Mn: E = 73.0 mg, 2.30 ml 0.1n ÄDTE, 17.30 %; ber. 16.86 %

S: E = 131.3 mg, 100.0 mg BaSO_4 , 10.46 %; ber. 9.84 %

Ergebnis: Bei der Reaktion von Schwefel mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5\text{S}$, der wahrscheinlichen Konstitution $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-S-Mn}(\text{CO})_5$.

Versuch 35 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit flüssigem SO_2

Auf 0.51 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ wurden in einem 100-ml-Schlenkrohr etwa 50 ml flüssiges Schwefeldioxid aufkondensiert. Es löste sich im SO_2 mit gelber Farbe. Anschließend ließ man das SO_2 bei Raumtemperatur verdampfen.

Es hinterblieb ein gelb-ockerfarbenedes, feinkristallines Produkt, das nach dem Trocknen im ÖV mehrmals mit Pentan gewaschen und anschließend getrocknet wurde.

Das erhaltene Produkt, das entsprechend der Ausbeute von 0.60 g 1 Mol SO_2 je Mol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ addiert hat, ist kaum mehr luftempfindlich und läßt die Reduktionswirkung der B-Mn-Bindung vermissen.

Analyse:



B: E = 44.9 mg, 1.20 ml 0.1n NaOH, 2.89 %; ber. 3.02 %

Mn: E = 225.4 mg, 6.50 ml 0.1n ÄDTE, 15.84 %; ber. 15.34 %

S: E = 135.4 mg, 84.0 mg BaSO₄, 8.54 %; ber. 8.95 %

Ergebnis: Flüssiges SO₂ im Überschuß setzt sich mit (Me₂N)₂B-Mn(CO)₅ zu einem 1:1-Addukt der wahrscheinlichen Formel (Me₂N)₂B-SO₂-Mn(CO)₅ um.

Versuch 36 Umsetzung von (Me₂N)₂B-Mn(CO)₅ mit PPh₃

Man löste 0.1228 g (Me₂N)₂B-Mn(CO)₅ (0.416 mMol) in 50 ml Benzol und versetzte mit 0.416 mMol PPh₃ (0.109 g). Zunächst wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich aber keinerlei Reaktion zeigte. Bei 70° trat Farbaufhellung ein und nach 5-6 Stdn. war die Lösung rein gelb. Obwohl keine Reaktion mehr festzustellen war, rührte man noch 15 Stdn. bei 70° weiter. Nach dem Erkalten wurde die fast klare Lösung abgefrittet und das gelbe Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Dabei schieden sich schöne, gelbe Kristalle aus. Diese sind mit der in Versuch 52 beschriebenen Verbindung (Me₂N)₂B-Mn(CO)₄PPh₃ identisch, wie Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt (125°) und IR-Spektrum lehren.

Ergebnis: PPh₃ verdrängt aus (Me₂N)₂B-Mn(CO)₅ eine CO-Gruppe unter Bildung von (Me₂N)₂B-Mn(CO)₄PPh₃. Die Substitution erfolgt bei 70°.

Versuch 37 Thermische Zersetzung von (Me₂N)₂B-Mn(CO)₅

In einer Mikrodestillationsapparatur mit angeschmolzenem Kölbchen und einer kühlbaren Vorlage wurden 0.5 g (Me₂N)₂B-Mn(CO)₅ zwei Stdn. lang auf 100° bei 1-2 Torr erhitzt.

Bei 70-80° Ölbadtemperatur begann Mangancarbonyl abzusublimieren. Anschließend destillierte zwischen 45 und 50° eine farblose Flüssigkeit, die auf Grund des Siedepunktes, der Reduktionswirkung gegen AgNO₃ und des IR-Spektrums als Tetrakis(dimethylamino)-dibor (Me₂N)₄B₂ identifiziert wurde.

Als Rückstand blieb etwas braunes Zersetzungsprodukt, welches nicht genauer untersucht wurde.

Ergebnis: (Me₂N)₂B-Mn(CO)₅ zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° bei 1-2 Torr im wesentlichen zu Mn₂(CO)₁₀ und (Me₂N)₄B₂.

Versuch 38 Darstellung von $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$

Aus 5.1 mMol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (2.01 g) wurden 10.2 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ hergestellt. Nachdem das THF im WV abgezogen war, wurde mit 150 ml abs. stickstoff-gesättigtem Äther versetzt und unter Rühren 10 mMol $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}$ (1.67 g) zugegeben.

Im Verlaufe von 2 Stdn. färbte sich die Lösung bei Raumtemperatur rot. NaCl hatte sich ausgeschieden. Von 550 mg NaCl (92.4 % d.Th.) wurde abgefrittet und das klare Filtrat im WV eingeeengt. Dabei fielen orangefarbene Kriställchen aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Die Kristallmasse wurde abgesaugt und i.Vak. getrocknet. Durch erneutes Lösen in Äther und Einengen bis zur einsetzenden Trübung konnte die Verbindung umkristallisiert werden, Fp. 146-150°. Ausbeute: 1.52 g $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (46.5% d.Th.).

Oft fällt $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ zunächst nicht kristallin, sondern als rotes Öl an. Durch Zugabe von Pentan oder Petroläther kann es zur Kristallisation gebracht werden.

Analyse:

$\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$

B: E = 208.1 mg, 5.70 ml 0.1n NaOH, 2.95%; ber. 3.31%

Mn: E = 67.1 mg, 2.00 ml 0.1n ÄDTE, 16.39%; ber. 16.80%

N (nach KJELDAHL): E = 67.1 mg, 2.00 ml 0.1n HCl, 4.17%; ber. 4.28%

Mol.-Gew.: E = 54.2 mg, $\Delta T = 0.039^\circ$, 322.2; ber. 327.01

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}$ mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ läßt sich $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ in Form orange-roter Kristalle in 46.5proz. Ausbeute gewinnen.

Versuch 39 Darstellung von $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$

10.2 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ wurden in 150 ml abs. Äther mit 5.1 mMol $\text{Ät}_2\text{NBCl}_2$ (0.78 g) umgesetzt.

Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur trennte man die rote Lösung von 570 mg NaCl (95.8 % d.Th.) ab.

Beim Einengen im WV fiel ein orangeroter Niederschlag aus, der abgefrittet und durch mehrmaliges Waschen mit Pentan gereinigt wurde. Wie fast alle Pentacarbonyl-Verbindungen ließ sich auch diese nur sehr schwer umkristallisieren, so daß eine Reinigung des Rohproduktes durch Umfüllen

oder häufiges Waschen mit einem organischen Lösungsmittel, in dem die Verbindung wenig löslich ist (Petroläther oder Pentan), erfolgen mußte.

Ausbeute: 2.1 g $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (71 % d.Th.)

Die Verbindung zeigte keinen definierten Schmelz- oder Zersetzungspunkt, sondern zersetzte sich langsam unter Dunkelfärbung.

Analyse:

$\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$

B: E = 66.7 mg, 1.45 ml 0.1n NaOH, 2.35 %; ber. 2.29 %

Mn: E = 34.2 mg, 1.45 ml 0.1n ÄDTE, 23.29 %; ber. 23.23 %

N (nach KJELDAHL): E = 34.2 mg, 0.60 ml 0.1n HCl, 2.46 %; ber. 2.96 %.

Ein Molekulargewicht konnte wegen der zu geringen Löslichkeit der Verbindung in Benzol und Dioxan nicht bestimmt werden.

Ergebnis: $\text{Ät}_2\text{NBCl}_2$ reagiert mit 2 Mol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ zu orangerotem $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$.

Versuch 40 Umsetzung von $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ mit Chlorwasserstoff

0.497 g $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ wurden in ca. 50 ml abs. Äther gelöst und mit überschüssiger ätherischer HCl versetzt.

Nach eintägiger Reaktionszeit filtrierte man von dem entstandenen nahezu farblosen Diäthylammoniumchlorid (Ausbeute 100 mg, ber. 115 mg) ab. Beim Konzentrieren des gelben Filtrates kristallisierte $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ aus, Fp. 154-155°. (Lit. Fp. 155°). Als Rückstand blieb wenig farbloses BCl_3 -Ätherat, in dem qualitativ Bor und Chlorid nachzuweisen waren, Fp. 49-51° (Lit. Fp. 52°).

Analyse:

$\text{Ät}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$

Cl: E = 30.8 mg, 2.90 ml 0.1n AgNO_3 , 33.40 %; ber. 32.35 %

$\text{BCl}_3\cdot\text{Ät}_2\text{O}$

B: E = Gesamtmenge, 10.02 ml 0.1n NaOH, 1.00 mMol; ber. 1.05 mMol

Ergebnis: Durch überschüssigen Chlorwasserstoff wird $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ in Äther in $\text{Ät}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$, BCl_3 und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ übergeführt.

Versuch 41 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$

10.2 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ wurden in 150 ml Äther mit 5.1 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ (0.91 g) umgesetzt. Nach 2stündigem Rühren wurde das entstandene NaCl von der roten Ätherlösung abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Aus der konzentrierten Lösung kristallisierten orangerote Nadelchen, die abgefrittet und i.Vak. getrocknet wurden. Nach Umkristallisieren aus Äther/Pentan schmolzen sie bei 85° unter Zersetzung.

Ausbeute: 2.0 g $\text{Me}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (90.2 % d.Th.).

Analyse:

$\text{Me}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$

B: E = 131.6 mg, 2.70 ml 0.1n NaOH, 2.22 %; ber. 2.43 %

Mn: E = 131.6 mg, 6.00 ml 0.1n ÄDTE, 25.05 %; ber. 24.69 %

N (nach KJELDAHL): E = 67.4 mg, 1.50 ml 0.1n HCl, 3.12 %; ber. 3.15 %

Für eine Molekulargewichtsbestimmung war die Verbindung in Benzol und Dioxan zu wenig löslich.

Ergebnis: Bei Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ mit 2 Mol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ disproportioniert sich die Dibor-Verbindung und man erhält $\text{Me}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$. Das zu erwartende $(\text{BNMe}_2)_x$ fiel in Form eines dickflüssigen Öles an, wurde jedoch nicht eingehender untersucht.

Versuch 42 Umsetzung von Ph_2BCl mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$

Die Umsetzung wurde sowohl in THF als auch in Äther durchgeführt. Ebenso wurde bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet, bei -78° und bei Raumtemperatur. Die Versuchsergebnisse waren aber im wesentlichen stets die gleichen.

5.1 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ wurden in Äther- oder THF-Lösung mit 5.1 mMol Ph_2BCl (1.00 g) versetzt. Es kam schnell zur Ausscheidung von NaCl^+).

Nach dem Hinzufügen von Ph_2BCl wurde noch 1-2 Stdh. weitergerührt und dann vom ausgeschiedenen Kochsalz getrennt.

Das Filtrat wurde weitgehend eingeeengt und mit Petroläther oder Pentan

⁺) Arbeitete man bei tiefer Temperatur, so entstand eine gelbe Lösung, die erst bei der Aufarbeitung bei Raumtemperatur rot wurde. Führt man die Reaktion von Anfang an bei Zimmertemperatur durch, so färbte sich die Lösung, ob in Äther oder in THF, bald nach Zugabe des Ph_2BCl rot.

versetzt. Dabei schied sich eine farblose, verfilzt-kristalline Masse aus, die nicht luftempfindlich war.

Aus dem Filtrat dieser Fällung schied sich nach einiger Zeit erneut weiteres Produkt ab. Die Kristallmasse ließ sich aus viel Pentan umkristallisieren, wobei lange, farblose Nadelchen entstanden. Die Ausbeute lag meist zwischen 200 und 300 mg $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$, Fp. 216-218°.

Neben der so erhaltenen Verbindung fiel immer ein dunkelrotes Öl an, das neben $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ noch Bor und Ph-Gruppen enthielt.

Analyse:

a. $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$, b. $\text{Ph}_6\text{B}_2\text{Mn}_3$

B: E = 36.3 mg, 1.70 ml 0.1n NaOH, 5.07 %; ber. a. 4.92 % b. 3.33 %

Mn: E = 36.3 mg, 1.70 ml 0.1n ÄDTE, 25.75 %; ber. a. 24.98 % b. 25.39 %

C: E = 8.340 mg, 20.470 mg CO_2 , 66.98 %; ber. a. 65.52 % b. 66.62 %

H: E = 3.944 mg, 1.64 mg H_2O , 4.65 %; ber. a. 4.58 % b. 4.66 %

Mol.-Gew.: E = 46.6 mg, $\Delta T = 0.025^\circ$, 432.5, ber. a. 439.94

b. 649.10

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Ph_2BCl mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ entsteht ein Produkt, das auf Grund seiner analytischen Zusammensetzung und dem gefundenen Molekulargewicht als $\text{Ph}_4\text{B}_2\text{Mn}_2$ anzusprechen ist.

Versuch 43 Umsetzung von $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$ mit Aminoäthanol

50 mg $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$ wurden mit 5 ml Äthanolamin versetzt und 10 Minuten leicht erwärmt, wobei eine dunkle Lösung entstand. Diese wurde mit Wasser versetzt und zweimal mit Äther extrahiert. Nach dem Abziehen des Äthers blieb ein rötliches Festprodukt, das aus Äthanol zweimal umkristallisiert wurde.

Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identifizierten das Produkt als den Diphenylborsäureaminoäthylester $\text{Ph}_2\text{BO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, Fp. 188° (Lit. Fp. 190°).

Ergebnis: "Diphenylbormangan" läßt sich durch Äthanolamin zum Aminoäthylester der Diphenylborsäure abbauen, was als Nachweis für das Vorhandensein einer Ph_2B -Gruppe im Molekül angesehen werden kann.

Versuch 44 Darstellung von 9-Manganpentacarbonyl-borafluoren

Aus 2.0 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurden wie üblich 10.2 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ hergestellt. Zu dem Salz, das sich in 150 ml Äther befand, tropfte man unter Rühren 10.2 mMol einer ätherischen Lösung von 9-Chlor-borafluoren (2.02 g).

Mit einsetzender Reaktion trat rasch Rotfärbung der Lösung ein. Nach 4 Stdn. war die Lösung tief dunkelrot. Das bei der Reaktion entstandene Kochsalz (600 mg, 100 % d.Th.) wurde abgefrittet. Beim Einengen der Lösung bildeten sich kleine, rote Kristalle, doch wurde die Substanz gegen Schluß zu wegen der stärkeren Verschmutzung in Form eines dunkelroten Öles erhalten, das durch Behandeln mit Pentan zur Kristallisation gebracht werden konnte. Erneutes Lösen in Äther und Fällern mit Pentan ergab ein sauberes hellrotes Produkt. Ausbeute: 2.51 g $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ (68.8 % d.Th.).

Analyse:

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B-Mn}(\text{CO})_5$

B: E = 151.0 mg, 3.90 ml 0.1n NaOH, 2.79 %; ber. 3.02 %

Mn: E = 253.5 mg, 7.00 ml 0.1n ÄDTE, 15.17 %; ber. 15.35 %

Ein Molekulargewicht konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Benzol und Dioxan nicht bestimmt werden.

Ergebnis: 9-Manganpentacarbonyl-borafluoren entsteht in etwa 69proz. Ausbeute bei der Umsetzung von 9-Chlor-borafluoren mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$.

Versuch 45 Umsetzung von Bu_2BCl mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$

10.2 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, hergestellt aus 2.0 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, wurden in einem 250-ml-Dreihalskolben mit 150 ml Äther versetzt. Die Umsetzung mit 10.2 mMol Bu_2BCl (1.9 ml) lieferte nach fünfstündigem Rühren bei Zimmertemperatur ein gelbes Reaktionsgemisch.

Von 600 mg NaCl (100.8 % d.Th.) wurde abfiltriert und das Filtrat im WV eingeeengt. Dabei fielen zunächst etwa 200-300 mg einer gelben Substanz aus, die analytisch nicht identifiziert werden konnten. Bei größer werdender Konzentration kristallisierten aus der Lösung 1.5 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (75 % d. eingesetzten Menge) wieder aus. Schließlich blieb ein gelbes Öl über, das im ÖV bei 100-120° Ölbadtemperatur destillierte, Ausbeute: 1.0 g, $n_D^{20} = 1.4308$ +).

+) Die genaue Siedetemperatur konnte nicht festgestellt werden, da die Destillation in einer Mikroapparatur ohne Thermometer durchgeführt werden mußte.

Die Flüssigkeit erwies sich als Mn-frei.

Als Destillationsrückstand verblieb eine dunkle, undefinierbare Masse.

Analyse:

gelbes Festprodukt

B: E = 67.1 mg, 1.64 ml 0.1n NaOH, 2.64 %

Mn: E = 86.0 mg, 4.50 ml 0.1n ÄDTE, 28.75 %

C: E = 3.959 mg, 3.47 mg CO₂, 23.92 %

H: E = 3.959 mg, 0.84 mg H₂O, 2.37 %

B : Mn : C : H = 0.47 : 1.0 : 3.82 : 4.53

Flüssigkeit, a. Bu₃B(CO)₂, b. Bu₃B(CO₂)

B: E = 88.1 mg, 3.80 ml 0.1n NaOH, 4.67 %; ber. a. 4.55 % b. 4.80 %

C: E = 4.292 mg, 10.27 mg CO₂, 65.30 %⁺⁾ ; ber. a. 70.66 % b. 69.11 %

H: E = 4.292 mg, 4.46 mg H₂O, 11.63 %; ber. a. 11.34 % b. 11.95 %

Mol.-Gew.: E = 105.8 mg, ΔT = 0.105°, 233.6; ber. a. 237.96

b. 225.95

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Bu₂BCl mit NaMn(CO)₅ entsteht nicht die B-Mn-Verbindung Bu₂B-Mn(CO)₅. Vielmehr wird als Hauptprodukt neben Mn₂(CO)₁₀ eine Verbindung der Zusammensetzung Bu₃B(CO)₂ oder Bu₃B(CO₂) isoliert.

Versuch 46 Umsetzung von Bu₃B mit Mn₂(CO)₁₀ im Einschlußrohr

0.5 g Mn₂(CO)₁₀ wurden im Einschlußrohr mit 20.0 ml Bu₃B versetzt und zunächst eine Nacht lang auf 100° erhitzt. Nachdem sich hiernach keine sichtbare Veränderung vollzogen hatte, wurde nochmals einen Tag lang auf 150°C erhitzt.

Die anschließende Destillation ergab die gesamte eingesetzte Menge an Bu₃B zurück, daneben 205 mg unverändertes Mn₂(CO)₁₀. Das restliche Carbonyl hatte sich zu einem bräunlichen Produkt zersetzt. Das Bu₃B (Sdp. 55-60°) war durch mitgerissenes Carbonyl etwas gelb gefärbt. Doch konnten die im IR-Spektrum auftretenden CO-Banden eindeutig dem Mn₂(CO)₁₀ zugeordnet werden.

⁺⁾ ohne Zuschlag verbrannt

Versuch 47 Darstellung von $\text{PhB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$

Aus 2,0 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurden 10,2 mmol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ erhalten. Zu der THF-Lösung wurden rasch 5,1 mmol PhBCl_2 (0,79 g) zugegeben und 2 Stdn. kräftig gerührt. Dabei entstand eine blutrote Lösung neben ausgeschiedenem NaCl. Nach dem Abfiltrieren von 576 mg NaCl (96,8 % d.Th.) engte man das Filtrat ein. Neben wenig Festsubstanz blieb in der Hauptsache ein rotes Öl zurück, das sich auf Zugabe von Petroläther beim Abkühlen verfestigen ließ. Durch wiederholtes Auswaschen mit Pentan erhielt man schließlich ein orangefarbenes Festprodukt, das sich ab 100° ohne zu schmelzen zersetzte. Die Ausbeute von 1,20 g $\text{PhB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ entspricht 49,5 % d.Th. .

Analyse:

$\text{PhB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$

B: E = 111,2 mg, 2,50 ml 0,1n NaOH, 2,43 %; ber. 2,23 %

Mn: E = 111,2 mg, 9,50 ml 0,05n ÄDTE, 23,45 %; ber. 22,61 %

Ergebnis: PhBCl_2 und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ im Verhältnis 1 : 2 umgesetzt, führt zu $\text{PhB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$.

Versuch 48 Umsetzung von BCl_3 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ im Molverhältnis 1 : 1

Es wurden 10,2 mmol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ mit 10,2 mmol BCl_3 (24,5 ml BCl_3 -Lösung) umgesetzt.

Die Aufarbeitung lieferte NaCl und Mangancarbonyl. Weitere Produkte konnten neben wenig öligem Rückstand nicht gefunden werden. Auf eine quantitative Wiederholung des Versuches wurde deshalb verzichtet.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von BCl_3 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ im Molverhältnis 1 : 1 konnte das erwartete $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ nicht isoliert werden.

Versuch 49 Umsetzung von BCl_3 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ im Molverhältnis 1 : 2

2,0 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurden mit Natriumamalgam in THF zu 10,2 mmol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ reduziert. Danach wurde das THF im WV verjagt, zum zurückbleibenden Salz 150 ml abs. stickstoffgesättigter Äther gegeben und mit 12,25 ml einer 0,416 mol. ätherischen BCl_3 -Lösung (5,1 mmol BCl_3) versetzt.

Nach 3stündig. Rühren hatte sich eine gelbe bis orange gefärbte Lösung gebildet. Aus der von 580 mg NaCl (97,5 % d.Th.) befreiten Lösung schieden sich beim Einengen 1,82 g (91 % d.Th.) große, goldgelbe Kristalle aus, die durch Schmelzpunkt (154-155°) und IR-Spektrum als $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ charakterisiert wurden.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von BCl_3 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ im Molverhältnis 1 : 2 wird fast quantitativ Mangancarbonyl gebildet. Daneben entsteht die berechnete Menge NaCl . Der in der Stoffbilanz fehlende BCl -Rest wurde nicht gefunden.

Versuch 50 Umsetzung von BCl_3 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ im Molverhältnis 1 : 3

Zu einer ätherischen Lösung von 10.2 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ fügte man 8.15 ml einer 0.416mol. ätherischen BCl_3 -Lösung (3.4 mMol) schnell hinzu. Es bildete sich eine hellrote Lösung, die nach 3stündig. Reaktion vom Niederschlag getrennt und im WV konzentriert wurde. Aus ihr ließen sich etwa 1 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zurückgewinnen. Auf der Suche nach der restlichen Substanzmenge untersuchte man das abfiltrierte, gelbe "NaCl". Mit H_2O versetzt, löste sich nur ein Teil (NaCl), während eine gelbe Substanz ungelöst blieb. Diese erwies sich als sehr hydrophob.

Eine bessere Trennung dieser Substanz vom Kochsalz gelang durch Herauslösen mit THF. Nach Abfritten vom NaCl resultierte eine gelbe Lösung, aus der beim Einengen hellgelbe Kristalle ausfielen. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde die Trennung vom NaCl in einem Extraktionsapparat vorgenommen. Auch hier erhielt man hellgelbe Kriställchen, doch hatte sich durch das lange Kochen in THF ein Großteil der Verbindung zersetzt, wie an der Bildung eines schmutzig-braunen, schlammigen Niederschlages zu erkennen war. Die Verbindung $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ zersetzte sich oberhalb von 100° , wobei $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ absublimierte. Bis 250° blieb ein weißliches Produkt zurück, das sich allmählich braun färbte.

Analyse:

$\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$

B: E = 91.4 mg, 1.20 ml 0.1n NaOH, 1.44 %; ber. 1.82 %

Mn: E = 91.4 mg, 4.70 ml 0.1n ÄDTE, 28.25 %; ber. 27.67 %

Die Bestimmung des Molekulargewichtes ließ sich weder in Benzol noch in Dioxan durchführen, da die Verbindung zu schwer löslich ist.

Ergebnis: BCl_3 setzt sich mit 3 Äquivalenten $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in etwa 50proz. Ausbeute zu einem $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ um.

Versuch 51 Umsetzung von NaMn(CO)_5 mit BPh_3

1.0 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurde in abs. stickstoffgesättigtem THF zum NaMn(CO)_5 (5.1 mMol) reduziert. Zu der klaren, hellgrünen THF-Lösung tropfte man unter Rühren und bei Raumtemperatur 5.1 mMol BPh_3 (1.2 g), in THF gelöst, zu. Nach einiger Zeit begann sich die Lösung rötlich zu färben, um nach Zugabe der gesamten Menge BPh_3 und weiterem 1stündig. Rühren kräftig rot zu bleiben. Nach Abziehen von THF hinterblieb ein rotes Öl, das zunächst nicht zu verfestigen war. Es wurde mit Pentan überschichtet und über Nacht stehen gelassen. Danach war es etwa zur Hälfte durchkristallisiert. Dieses Produkt wurde zur Reinigung nochmals mit Pentan aus einer THF-Lösung ausgefällt, wobei nach dem Trocknen i.Vak. ein farbloses Pulver von $\text{Na}[\text{Ph}_3\text{B-Mn(CO)}_5]$ erhalten wurde. Ausbeute: 1.5 g (63.8 % d.Th.). Es wirkte gegen AgNO_3 stark reduzierend und war außerordentlich luftempfindlich.

Analyse:

$\text{Na}[\text{Ph}_3\text{BMn(CO)}_5]$

B: E = 176.0 mg, 3.90 ml 0.1n NaOH, 2.40 %; ber. 2.35 %

Mn: E = 176.0 mg, 3.56 ml 0.1n ÄDTE, 11.11 %; ber. 11.94 %

Na: E = 33.4 mg, 0.70 ml 0.1n HCl, 4.82 %; ber. 4.99 %

Ergebnis: BPh_3 reagiert mit NaMn(CO)_5 unter Bildung eines farblosen, salzartigen Produktes $\text{Na}[\text{Ph}_3\text{BMn(CO)}_5]$.

Versuch 52 Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$

In Analogie zur Darstellung von dem in Versuch 29 beschriebenen NaMn(CO)_5 wurden 1.86 g $\text{Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$ (4.3 mMol) mit 1proz. Natriumamalgam zu $\text{NaMn(CO)}_4\text{PPh}_3$ umgesetzt. Die Reduktion kann statt in THF auch in Äther durchgeführt werden.

Das $\text{NaMn(CO)}_4\text{PPh}_3$ wurde mit 4.3 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ (0.576 g) versetzt und die Mischung 2 Stdn. kräftig gerührt. Es entstand eine gelbe Lösung, die sich allmählich rot färbte. Während der Reaktion bildete sich ein farbloser Niederschlag von NaCl. Von diesem wurde abgefrittet und die klare Lösung i.Vak. eingengt. Zum Teil schied sich die Verbindung dabei schon kristallin aus, zum Teil fiel sie auch in Form eines Öles an, das sich durch Anreiben mit Pentan verfestigte.

Das Rohprodukt läßt sich aus Pentan umkristallisieren, wobei es in schönen, gelben Kristallen vom Fp. 125° anfällt.

Die Auswaage an NaCl betrug 238 mg (95.5 % d.Th.), an $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ 1.73 g (76.0 % d.Th.).

Die Ausbeuten an Bor-Manganverbindung lagen bei verschiedenen Ansätzen zwischen 70 und 80 % d.Th. .

Analyse:

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

B: E = 102.5 mg, 1.85 ml 0.1n NaOH, 1.95 %; ber. 2.05 %

Mn: E = 102.5 mg, 1.90 ml 0.1n ÄDTE, 10.18 %; ber. 10.40 %

N (nach KJELDAHL): E = 88.4 mg, 3.30 ml 0.1n HCl, 5.23 %; ber. 5.30 %

P: E = 125.7 mg, 25.8 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 5.71 %; ber. 5.86 %

Mol.-Gew.: E = 121.3 mg, $\Delta T = 0.053^\circ$, 530.6; ber. 528.14

Ergebnis: Die Umsetzung von äquivalenten Mengen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ liefert in guter Ausbeute $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

Versuch 53 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit Br_2

0.50 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ wurden in 50 ml Äther vorgelegt und mit einer verdünnten ätherischen Bromlösung tropfenweise versetzt, bis ein geringer Br_2 -Überschuß vorhanden war, was daran erkannt wurde, daß die eintropfende Br_2 -Lösung nicht mehr entfärbt wurde (vgl. Versuch 31). Nach einer Stde. hatte sich ein gelber Niederschlag von $\text{BrMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (0.45 g) gebildet. Das Filtrat befreite man im WV vom Lösungsmittel, wobei hellgelbes, flüssiges $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ zurückblieb.

Analyse:

$\text{BrMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

Br: [†]) E = 59.1 mg, 1.20 ml 0.1n AgNO_3 , 16.23 %; ber. 15.69 %

Mn: E = 59.0 mg, 1.10 ml 0.1n ÄDTE, 10.24 %; ber. 10.79 %

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$

B: E = 52.7 mg, 2.99 ml 0.1n NaOH, 6.14 %; ber. 6.06 %

Br: E = 32.6 mg, 1.78 ml 0.1n AgNO_3 , 43.63 %; ber. 44.73 %

Ergebnis: Die Bor-Mangan-Bindung im $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ läßt sich durch Einwirkung von Brom in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ und $\text{BrMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ spalten.

[†]) Aufschluß mit halbkonz. NaOH.

Versuch 54 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit HCl in Äther

Wie bei Versuch 32 beschrieben, wurden 2.50 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (4.7 mMol) mit überschüssigem Chlorwasserstoff in Äther umgesetzt.

Schon bei der Zugabe der ersten Tropfen der HCl -Lösung fiel ein fast farb-
loser Niederschlag aus, dessen Menge sich bei der weiteren Zugabe vergrößerte. Nach eintägigem Rühren wurde abgefrittet und der leicht gelbe Niederschlag mit THF gewaschen. Es wurden 400.0 mg (108 % d.Th.) nahezu farbloses $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ erhalten.

Aus dem Filtrat erhielt man nach dem Entfernen von Lösungsmittel eine gelbe Festsubstanz, die mehrmals mit Pentan gewaschen und anschließend getrocknet wurde. Versuche, die Verbindung umzukristallisieren, verliefen negativ. Ausbeute: 2.50 g $\text{HCl}\cdot(\text{Me}_2\text{N})\text{ClB}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (98.4 % d.Th.). Die Hydrolyse der Verbindung liefert $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, Fp. 200° .

Analyse:

$\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$

Cl: E = 52.2 mg, 6.70 ml 0.1n AgNO_3 , 45.50 %; ber. 43.48 %

$\text{HCl}\cdot(\text{Me}_2\text{N})\text{ClB}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

B: E = 156.1 mg, 2.75 ml 0.1n NaOH , 1.91 %; ber. 1.94 %

Mn: E = 156.1 mg, 2.60 ml 0.1n ÄDTE, 9.15 %; ber. 9.88 %

N (nach KJELDAHL): E = 189.7 mg, 3.10 ml 0.1n HCl , 2.29 %; ber. 2.51 %

Cl: E = 98.0 mg, 3.20 ml 0.1n AgNO_3 , 11.58 %; ber. 12.75 %

Ergebnis: $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ reagiert mit überschüssigem ätherischem Chlorwasserstoff unter Abspaltung einer Me_2N -Gruppe, die als $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ anfällt. Ferner entsteht $\text{HCl}\cdot(\text{Me}_2\text{N})\text{ClB}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

Versuch 55 Thermische Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

Wie in Versuch 37 wurden 0.454 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ der Pyrolyse bei 200° und 1-2 Torr unterworfen.

Nach 4stündig. Erhitzungsdauer fand sich in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle hauptsächlich Tetrakis(dimethylamino)-dibor, welches auf Grund seines Siedepunktes ($45-50^\circ/1-2$ Torr), IR-Spektrums und seiner Reduktionsaktivität identifiziert wurde. Daneben ließ sich bei Zimmertemperatur noch wenig Dimethylamin nachweisen (Lackmus-Papier).

In der Apparatur fanden sich schöne Kristalle von PPh_3 , die bei der Zersetzung absublimiert waren. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum charakterisierten die Verbindung. Fp. 79° .

Als Pyrolyserückstand hinterblieb ein braunes Pulver, das in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Sein IR-Spektrum zeigt sowohl CO- als auch Phenyl-Banden. Die N-freie Substanz schmilzt auch bei 300° noch nicht. Sie besitzt keine definierte Zusammensetzung.

Analyse:

Rückstand

B: E = 77.8 mg, 1.90 ml 0.1n NaOH, 2.64 %;

Mn: E = 77.8 mg, 5.90 ml 0.1n ÄDTE, 41.60 %

C: E = 3.928 mg, 6.27 mg CO_2 , 43.56 %

H: E = 3.928 mg, 1.58 mg H_2O , 4.50 %

B : Mn : C : H = 0.32 : 1.0 : 4.78 : 5.93

Ergebnis: $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ zersetzt sich bei der Pyrolyse zu $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{B}_2$, Me_2NH und PPh_3 , sowie zu einem wohl uneinheitlichen Rückstand, der seiner Beschaffenheit nach jedoch hochpolymer sein muß.

Versuch 56 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

Zu einer Lösung von 3.86 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ wurden unter Rühren 0.77 g Ph_2BCl (3.86 mMol), gelöst in Äther, zugefügt. Es schied sich Kochsalz aus. Die gelbe Lösung wurde nach zweistündig. Rühren von 205 mg NaCl (ber. 224 mg) getrennt und im WV eingeeengt. Meistens schieden sich dabei schon gelbe Kristalle von $\text{Ph}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ aus, zum Teil fiel die Verbindung auch in Form eines gelben Öles an, das in Pentan durchkristallisierte. Nach Umkristallisation aus Petroläther oder Pentan wurden schöne gelbe Kristalle vom Fp. 120° erhalten.

Ausbeute: 1.38 g $\text{Ph}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (60 % d.Th.).

Analyse:

$\text{Ph}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

B: E = 130.0 mg, 2.00 ml 0.1n NaOH, 1.67 %; ber. 1.82 %

Mn: E = 88.0 mg, 1.65 ml 0.1n ÄDTE, 10.03 %; ber. 9.24 %

P: E = 176.0 mg, 36.1 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 5.71 %; ber. 5.21 %

Mol.-Gew.: E = 61.7 mg, $\Delta T = 0.024^\circ$, 596.0; ber. 594.3

Ergebnis: Ph_2BCl reagiert mit $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in 60proz. Ausbeute zu $\text{Ph}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

Versuch 57 Darstellung von 9-Mangantetracarbonyl-triphenylphosphin-borafluoren

Zu 5.0 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, die man aus 2.15 g $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ herstellte, fügte man 5.0 mMol 9-Chlor-borafluoren (0.99 g in 33.3 ml Äther) hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das gebildete Kochsalz (260 mg, 89 % d.Th.) von der goldgelben Lösung abfiltriert.

Bei langsamem Abziehen des Lösungsmittels im WV bildeten sich goldgelbe Kristalle. Entfernte man schnell das gesamte Lösungsmittel, so fiel die Verbindung teilweise als gelbes Öl an, das aber in Pentan verfestigt werden konnte. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus Petroläther umkristallisiert. Sie beginnt sich bei 120° unter Gasentwicklung zu zersetzen und ist bei 140° vollständig geschmolzen. Ausbeute: 1.55 g $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (52.5 % d.Th.).

Analyse:

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

B: E = 101.0 mg, 1.90 ml 0.1n NaOH, 2.02 %; ber. 1.83 %

Mn: E = 101.0 mg, 3.90 ml 0.1n ÄDTE, 10.60 %; ber. 9.28 %

P: E = 105.0 mg, 21.2 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 5.62 %; ber. 5.23 %

Versuchsweise wurden einige hundert mg der Substanz chromatographiert (an Aluminiumoxid mittlerer Aktivitätsstufe, Eluierung mit Äther). Es konnte jedoch keine Trennung in eventuelle cis- und trans-Isomere festgestellt werden. Fp. und IR-Spektrum des chromatographierten Produktes waren mit der Ausgangsverbindung identisch.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit 9-Chlor-borafluoren entsteht 9-Mangantetracarbonyl-triphenylphosphin-borafluoren.

Versuch 58 Darstellung von $\text{Bu}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

2.8 mMol $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (1.19 g) wurden in 150 ml Äther zum Na-Salz umgesetzt. Zu diesem gab man 2.8 mMol Bu_2BCl (0.55 ml). Nach 6stdg. Rühren wurde von 143 mg NaCl (85.7 % d.Th.) abgefrittet und das gelbe Filtrat im WV eingeeengt. Dabei schied sich ein feinkristallines, hellgelbes Festprodukt aus, das mit Pentan mehrmals gewaschen und anschließend i.Vak. getrocknet wurde.

Die Ausbeute von 0.50 g $\text{Bu}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ entspricht 32.8 % d.Th. .

Die Verbindung zersetzt sich ab 100° .

Analyse:

$\text{Bu}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

B: E = 85.5 mg, 1.21 ml 0.1n NaOH, 1.53 %; ber. 1.95 %

Mn: E = 85.5 mg, 1.55 ml 0.1n ÄDTE, 9.96 %; ber. 9.91 %

C: E = 4.678 mg, 10.790 mg CO_2 , 62.95 %; ber. 65.01 %

H: E = 4.678 mg, 2.261 mg H_2O , 5.41 %; ber. 6.00 %

Mol.-Gew. E = 138.6 mg, $\Delta T = 0.060^\circ$, 535.5; ber. 554.33

Ergebnis: Die Umsetzung äquimolarer Mengen $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ und Bu_2BCl führt zu einem $\text{Bu}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in ~33proz. Ausbeute.

Versuch 59 Darstellung von $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$

4.29 g $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (10.0 mMol) wurden in Äther zu $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ reduziert und mit 5.0 mMol $\text{Ät}_2\text{NBCl}_2$ (0.77 g) unter Rühren in 3 Stdn. umgesetzt. Nach Abtrennen der roten ätherischen Lösung vom entstandenen Kochsalz hinterließ das Filtrat nach Abziehen des Lösungsmittels eine rote Flüssigkeit, aus der sich nach Versetzen mit Pentan gelbes $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ abschied. Durch erneutes Lösen in Äther und Zugabe von Pentan bis zur einsetzenden Trübung erhielt man ein feinkristallines, gelbes Produkt, das sich ab 120° zersetzte. Ausbeute: 4.0 g $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ (85 % d.Th.).

Analyse:

$\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$

B: E = 85.4 mg, 0.90 ml 0.1n NaOH, 1.14 %; ber. 1.15 %

Mn: E = 85.4 mg, 1.85 ml 0.1n ÄDTE, 11.90 %; ber. 11.67 %

N (nach KJELDAHL): E = 87.0 mg, 0.85 ml 0.1n HCl, 1.37 %; ber. 1.49 %

Mol.-Gew.: E = 123.0 mg, $\Delta T = 0.031^\circ$, 920.1; ber. 941.48

Ergebnis: In 85proz. Ausbeute entsteht bei der Umsetzung von $\text{Ät}_2\text{NBCl}_2$ mit 2 Mol $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ gelbes, kristallines $\text{Ät}_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$.

Versuch 60 Darstellung von $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

Zu 5.0 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in 150 ml Äther wurden 41.6 ml einer 0.12mol. ätherischen BCl_3 -Lösung schnell zugesetzt und dann bei Zimmertemperatur 3 Stdn. lang gerührt. Danach wurde vom NaCl (275 mg, ber. 292 mg) abgefrittet und das gelbe Filtrat im WV konzentriert. Dabei fiel $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in Form einer zitronengelben Festsubstanz an, die aus Petroläther umkristallisiert werden konnte. Man erhielt gelbe Kriställchen vom Fp. $110-120^\circ$. Bei dieser Temperatur trat Zersetzung ein unter Rotfärbung. Bei weiterem Erhitzen bildete sich eine schmutzigweiße Substanz, die bei $225-230^\circ$ schmolz.

Ausbeute: 1.53 g $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (59.8 % d.Th.).

Analyse:

$\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

B: E = 151.3 mg, 3.00 ml 0.1n NaOH , 2.14 %; ber. 2.12 %

Mn: E = 151.3 mg, 2.91 ml 0.1n ÄDTE , 10.57 %; ber. 10.75 %

Cl: E = 109.2 mg, 4.19 ml 0.1n AgNO_3 , 13.61 %; ber. 13.88 %

Mol.-Gew.: E = 111.5 mg, $\Delta T = 0.051^\circ$, 506.8; ber. 510.91

Ergebnis: Aus äquimolaren Mengen BCl_3 und $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ erhält man zitronengelbes $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in ca. 60proz. Ausbeute.

Versuch 61 Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit LiBH_4

511 mg $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (1 mMol) wurden in 100 ml Äther gelöst. Aus einem Tropftrichter fügte man zu der gerührten Lösung allmählich 2.0 mMol einer ätherischen LiBH_4 -Lösung (20 ml einer 0.1mol. Lösung) hinzu. Man beobachtete sofort die Bildung eines farblosen Niederschlages (LiCl).

Nach 3stündig. Reaktionszeit wurde von 79.6 mg LiCl (ber. 84.8 mg) abfiltriert. Das rötliche Filtrat wurde i.Vak. eingengt bis gerade eine Trübung festzustellen war ⁺). Beim Stehenlassen kristallisierte orangefarbenes $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, Fp. 200° , Lit. Fp. 200° ⁺⁺).

⁺) Die Menge des im Äther gelösten Borwasserstoffes wurde nicht bestimmt.

⁺⁺) Von den in verschiedenen Ansätzen isolierten Festsubstanzen wurden wiederholt IR-Spektren aufgenommen. Es konnte aber in keinem Fall weder eine B-H- noch B-H-B-Schwingung festgestellt werden. Die Spektren waren stets identisch mit dem des $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

Analyse:

$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

Mn: E = 58.5 mg, 1.32 ml 0.1n ÄDTE, 12.39 %; ber. 12.80%

Mol.-Gew.: E = 29.9 mg, $\Delta T = 0.016^\circ$, 434.0; ber. 429.27

Ergebnis: $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ reagiert zwar mit LiBH_4 unter Bildung der berechneten Menge LiCl , das erwartete $\text{H}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ ließ sich aber nicht isolieren. Es zerfällt offenbar in $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ und Borwasserstoffe.

Versuch 62 Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit LiH

0.380 g $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, gelöst in Äther, setzten sich mit überschüssigem, feinstgemahlenem LiH nur langsam um. Bei Raumtemperatur wurde ein Versuch nach 2 Stdn., ein anderer nach 24 Stdn. abgebrochen.

Nach dem Abfritten von überschüssigem LiH und entstandenem LiCl wurde aus dem Filtrat eine Cl-freie Substanz isoliert, die keinerlei B-H-Banden im IR-Spektrum aufwies. Der Fp. von 200° spricht wiederum für das Vorliegen von $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

Ergebnis: LiH reagiert mit $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ nicht zu $\text{H}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

Versuch 63 Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit NaOMe

Eine Lösung von 2.0 g $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (3.92 mmol) in 100 ml abs. Äther wurde mit 2.0 g Natriummethylat (ber. Menge 0.42 g) versetzt und das Reaktionsgemisch 24 Stdn. lang bei Raumtemperatur gerührt. Die ätherische Lösung färbte sich dabei rötlich. Danach wurde das Unlösliche abgefrittet und das klare Filtrat im WV vom Lösungsmittel befreit. Das zurückgebliebene rötliche Öl kristallisierte jedoch auf Zusatz von Petroläther durch.

Nach mehrmaligem Auswaschen mit Pentan wurde schließlich ein orangefarbenes Produkt erhalten, das aus einem Äther/Pentan-Gemisch umkristallisiert werden konnte. Dabei fiel $(\text{MeO})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ als feinkristallines, orangefarbenes Produkt an, dessen Schmelzpunkt wegen der beim Erhitzen stattfindenden Verfärbung (Zersetzungserscheinung) der Substanz nicht festgelegt werden konnte.

Ausbeute: 1.50 g $(\text{MeO})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (76.2 % d.Th.).

Analyse:



B: E = 85.0 mg, 1.65 ml 0.1n NaOH, 2.10 %; ber. 2.15 %

Mn: E = 85.0 mg, 1.65 ml 0.1n ÄDTE, 10.35 %; ber. 10.94 %

C: E = 4.048 mg, 8.74 mg CO_2 , 58.92 %; ber. 57.40 %

H: E = 4.048 mg, 1.51 mg H_2O , 4.17 %; ber. 4.22 %

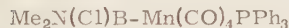
Ergebnis: $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ setzt sich mit überschüssigem Natriummethylat in Äther zu $(\text{MeO})_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in etwa 75proz. Ausbeute um.

Versuch 64 Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit Me_2NH

Unter Rühren tropfte man zu einer Lösung von 0.313 g $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (0.61 mMol) in Äther 1.8 ml einer 0.68mol. ätherischen Dimethylaminlösung. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach 2stündig. Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde abfiltriert und die Menge entstandenen Niederschlages von $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ durch Titration der Chloridionen (5.89 ml 0.1n AgNO_3 , 0.589 mMol; ber. 0.61) bestimmt.

Das Filtrat lieferte gelbes $\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, Fp. 135-140° (Zers.).

Analyse:



B: E = 53.4 mg, 0.97 ml 0.1n NaOH, 1.97 %; ber. 2.08 %

Mn: E = 80.1 mg, 1.50 ml 0.1n ÄDTE, 10.28 %; ber. 10.57 %

Cl: E = 80.1 mg, 1.60 ml 0.1n AgNO_3 , 7.09 %; ber. 6.82 %

N (nach KJELDAHL): E = 102.5 mg, 1.82 ml 0.1n HCl, 2.49 %; ber. 2.69 %

Ergebnis: Die Dimethylaminolyse von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ mit 2 Mol Me_2NH führt glatt zu einem $\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

Versuch 65 Darstellung von $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$

2.15 g $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (5.0 mMol) setzte man zum Na-Salz in Äther um. Bortrichlorid wurde in Form einer ätherischen Lösung eingesetzt, die man durch Einleiten von BCl_3 -Gas in abs. Äther erhielt +).

+) Zur Gehaltsbestimmung der entstandenen BCl_3 -Lösung hydrolysierte man 1.0 ml und bestimmte den Chloridgehalt nach MOHR, oder ermittelte den Säuregehalt durch alkalimetrische Titration.

Zu dem Na-Salz wurden 9.65 ml einer 0.262mol. BCl_3 -Lösung möglichst schnell hinzugegeben. Es bildete sich rasch eine gelbe Lösung sowie ein farbloser Niederschlag von NaCl .

Nach 2stündig. Rühren wurde unter Luftausschluß von 275 mg NaCl (94.2 % d.Th.) abfiltriert und das klare, gelbe Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Das goldgelbe Produkt wurde aus Pentan umkristallisiert. Die gelben Kristalle schmolzen bei 110° unter Zersetzung. Die Hydrolyse der Verbindung lieferte $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$. Fp. 200° .

Ausbeute: 1.50 g $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]_2$ (66.4 % d.Th.).

Analyse:

$\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]_2$

B: E = 148.7 mg, 1.50 ml 0.1n NaOH , 1.09 %; ber. 1.19 %

Mn: E = 148.7 mg, 3.29 ml 0.1n ÄDTE, 12.16 %; ber. 12.43 %

Cl: E = 112.5 mg, 1.12 ml 0.1n AgNO_3 , 3.52 %; ber. 3.92 %

Mol.-Gew.: E = 124.5 mg, $\Delta T = 0.033^\circ$, 875.0; ber. 904.82

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{NaMn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ mit BCl_3 (2 : 1) entsteht $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]_2$.

Versuch 66 Umsetzung von $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]_2$ mit LiBH_4

0.336 g $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]_2$ (0.37 mMol) wurden in 50 ml Äther gelöst. Unter Rühren tropfte man 3.50 ml einer 0.105mol. ätherischen LiBH_4 -Lösung hinzu. Eine bemerkenswerte Farbänderung konnte nicht festgestellt werden, doch bildete sich ein farbloser Niederschlag von LiCl .

Nach 2 Stdn. wurde unter Luftausschluß abgefrittet, der Niederschlag gut mit Äther gewaschen und wegen der geringen Menge nicht ausgewogen, sondern in Wasser gelöst und der Chloridgehalt durch Titration bestimmt.

(Cl: 3.05 ml 0.1n AgNO_3 ; ber. 3.70 ml)

Das gelbe Filtrat wurde im WV vom Lösungsmittel befreit. Das gelb-ocker-farbene Produkt, Fp. 120° (Zers.) hydrolysierte in THF/Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Aus AgNO_3 -Lösung wurde metallisches Ag ausgeschieden. Die Substanz war chloridfrei. Ihr IR-Spektrum zeigte bei 2500 cm^{-1} eine B-H-Bande $^+$).

$^+$) scheint nicht sehr beständig zu sein, da ältere Präparate die charakteristischen B-H-Bande nicht mehr zeigen.

Analyse:



B: E = 83.8 mg, 1.01 ml 0.1n NaOH, 1.30 %; ber. 1.34 %

Mn: E = 83.8 mg, 2.00 ml 0.1n ÄDTE, 13.10 %; ber. 12.62 %

Mol.-Gew.: E = 143.2 mg, $\Delta T = 0.039^\circ$, 851.0; ber. 870.36

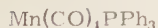
Ergebnis: $\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ wird von Lithiumboranat in Äther zum Boran-
 $\text{H-B}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ reduziert.

Versuch 67 Versuch zur Darstellung von $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_3$

Aus 2.15 g $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ stellte man in Äther 5.0 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ her.

Zu der Aufschlämmung von $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in 150 ml Äther fügte man möglichst schnell die 3.5 ml einer 0.476mol. BCl_3 -Lösung (1.66 mMol) zu und rührte bei Raumtemperatur 4 Stdn. lang. Es hatte sich eine dunkelgelbe Lösung und ein farbloser Niederschlag gebildet. Nach dem Abritzen des Festproduktes entfernte man das Lösungsmittel vom Filtrat. Der gelb-orange gefärbte Kristallbrei wurde mit Pentan gewaschen und wog nach dem Trocknen 1.5 g (69.9 % d.Th.). Nach dem Umfällen aus Äther/Pentan schmolz das so gereinigte borfreie $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ bei 195-200°.

Analyse:



Mn: E = 190.5 mg, 8.10 ml 0.1n ÄDTE, 11.68 %; ber. 12.79 %

P: E = 169.1 mg, 42.0 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 6.93 %; ber. 7.22 %

Mol.-Gew. (Dioxan): E = 70.2 mg, $\Delta T = 0.028^\circ$, 456.0; ber. 429.27

Ergebnis: Bei der Umsetzung von BCl_3 mit $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ im Molverhältnis 1 : 3 entsteht in 70proz. Ausbeute $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$. Die erwartete Verbindung $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_3$ ließ sich nicht fassen.

Versuch 68 Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $\text{Ät}_2\text{P-B}(\text{NÄt}_2)\text{Cl}$

Auf einem 100-ml-Zweihalskölbchen befand sich ein Intensivkühler, der mit Trockeneis gefüllt war. Der obere Ausgang des Kühlers war mit einer Gasbürette verbunden. Auf dem zweiten Hals des Kölbchens befand sich ein Tropftrichter mit Druckausgleich. Vorgelegt wurden 1.82 g $\text{Ät}_2\text{P-B}(\text{NÄt}_2)\text{Cl}$ (8.77 mMol) ohne Lösungsmittel. Aus dem Tropftrichter gab man langsam 8.77 mMol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (1.13 ml) zu. Die Reaktion vollzog sich unter heftiger

Gasentwicklung. Das entstandene CO-Gas wurde in der Gasbürette aufgefangen.
 $V_0 = 198.0$ ml, ber. 196.5 ml.

Es hatte sich eine gelbe Flüssigkeit gebildet, deren Eigenschaften aber nicht näher untersucht wurden.

Analyse:



Cl: E = 97.3 mg, 2.90 ml 0.1n AgNO_3 , 10.58 %; ber. 10.12 %

Mol.-Gew.: E = 115.0 mg, $\Delta T = 0.072^\circ$, 370.0; ber. 350.25

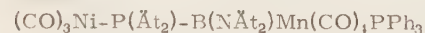
Ergebnis: $\ddot{\text{A}}_2\text{P-B}(\text{N}\ddot{\text{A}}_2)\text{Cl}$ vermag aus Nickelcarbonyl eine CO-Gruppe zu verdrängen.

Versuch 69 Darstellung von $(\text{CO})_3\text{Ni-P}(\ddot{\text{A}}_2)\text{-B}(\text{N}\ddot{\text{A}}_2)\text{-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$

3.74 g $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (8.70 mMol) wurden in Äther zum $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ umgesetzt. Zu der ätherischen Aufschlämmung des Salzes gab man 8.7 mMol $\text{Cl}(\text{N}\ddot{\text{A}}_2)\text{B-P}(\ddot{\text{A}}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$ in Äther gelöst zu und rührte bei Raumtemperatur 2 Std. Nach dieser Zeit hatte sich eine dunkelrote Lösung gebildet. NaCl war ausgefallen. Nach dem Abfiltrieren engte man die Lösung i.Vak. so weit ein, bis die erste Trübung eintrat und ließ dann über Nacht in der Kälte stehen. Dabei bildeten sich orangerote, kleine Kristalle. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 4.0 g $(\text{CO})_3\text{Ni-P}(\ddot{\text{A}}_2)\text{-B}(\text{N}\ddot{\text{A}}_2)\text{-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ (61.9 % d.Th.).

Beim Erhitzen wurde die Verbindung allmählich dunkelbraun und schmierig, so daß kein exakter Schmelz- oder Zersetzungspunkt angegeben werden kann.

Analyse:



B: E = 165.0 mg, 1.80 ml 0.1n NaOH , 1.18 %; ber. 1.45 %

Mn: E = 151.5 mg, 2.20 ml 0.1n $\ddot{\text{A}}\text{DTE}$, 7.98 %; ber. 7.38 %

N (nach KJELDAHL): E = 155.7 mg, 1.81 ml 0.1n HCl , 1.63 %; ber. 1.88 %

P: E = 147.8 mg, 45.3 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 8.53 %; ber. 8.32 %

Ni: E = 160.6 mg, 594.3 mg Ni-dioximat, 7.69 %; ber. 7.89 %

C: E = 4.310 mg, 8.29 mg CO_2 , 52.49 %; ber. 53.27 %

H: E = 4.310 mg, 1.93 mg H_2O , 5.01 %; ber. 4.74 %

Mol.-Gew.: E = 61.5 mg, $\Delta T = 0.020^\circ$, 714.0; ber. 744.07

Ergebnis: Die Umsetzung von $(\text{CO})_3\text{NiP}(\ddot{\text{A}}_2)\text{-B}(\text{N}\ddot{\text{A}}_2)\text{Cl}$ mit $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ liefert in 62proz. Ausbeute orangerotes $(\text{CO})_3\text{Ni-P}(\ddot{\text{A}}_2)\text{-B}(\text{N}\ddot{\text{A}}_2)\text{-Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

V. Synthese von Bor-Eisen-Verbindungen

Versuch 70 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{B-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$

Durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ in abs. THF oder Äther mit 1proz. Natriumamalgam entsteht $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$. Nach 2-3stündig. Rühren ist die Lösung beinahe entfärbt.

3.54 g $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ (10.0 mMol) wurden in Äther zu 20.0 mMol $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ reduziert. Unter Rühren fügte man hierzu 20.0 mMol Ph_2BCl (4.0 g). Während des 3stündig. Rührens entstand eine rote Lösung, die nach dem Abfiltrieren (1.05 g NaCl, ber. 1.17 g) beim Einengen ein hellrosa gefärbtes Produkt lieferte.

Versuche, die erhaltene Verbindung umzukristallisieren, schlugen fehl. Deshalb mußte die Reinigung durch Fällern aus Äther mittels Pentan erfolgen. Es wurde so ein farbloses Produkt erhalten, das bei 113-116° schmolz. Ausbeute: 4.21 g $\text{Ph}_2\text{B-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (61.5 % d.Th.).

Analyse:

$\text{Ph}_2\text{B-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$

B: E = 69.9 mg, 2.10 ml 0.1n NaOH, 3.25%; ber. 3.16 %

Fe: E = 69.9 mg, 2.00 ml 0.1n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 15.98%; ber. 16.34 %

Mol.-Gew.: E = 110.5 mg, $\Delta T = 0.079^\circ$, 324.5; ber. 341.99

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Ph_2BCl mit $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ erhält man kristallisiertes $\text{Ph}_2\text{B-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ in 65proz. Ausbeute.

Versuch 71 Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$

Wie bei Versuch 70 beschrieben, wurden 20.0 mMol $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ hergestellt. Zu der Aufschlämmung des Salzes in Äther fügte man 20.0 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ (2.68 g) hinzu und rührte bei Raumtemperatur 3 Stdn. lang.

Es bildete sich eine dunkelrote Lösung. Diese wurde vom Niederschlag getrennt und konzentriert. Dabei fiel ein helles Produkt an, das abgesaugt und nach dem Waschen mit Pentan getrocknet wurde. Durch Umfällern aus Äther mit Pentan fiel es als fast weißes Pulver an. Ausbeute: 0.77 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (13.9 % d.Th.).

Analyse:

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$

B: E = 154.6 mg, 5.80 ml 0.1n NaOH, 4.06 %; ber. 3.92 %

Fe: E = 154.6 mg, 5.90 ml 0.1n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 21.32 % ber. 20.24 %

N (KJELDAHL): E = 100.2 mg, 7.70 ml 0.1n HCl, 10.77 %; ber. 10.16 %

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ mit $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ entsteht in rund 14proz. Ausbeute $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$.

Versuch 72 Darstellung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$

Aus 1.77 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2$ wurden 10 mMol $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ hergestellt und mit 10 mMol BCl_3 in ätherischer Lösung (20 ml) zur Reaktion gebracht. Diese Lösung wurde auf einmal zugegeben, damit der örtliche Überschuß an Na-Salz möglichst gering war.

Nach 3 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur trennte man mittels einer Umkehrfritte das Unlösliche ab (550 mg NaCl, 94 % d.Th.). Das rote Filtrat wurde weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Dabei fiel ein rotbrauner Niederschlag aus, der mehrmals mit Pentan gewaschen und anschließend i.Vak. getrocknet wurde. Die Verbindung hatte danach eine rötlich-braune Farbe. Ausbeute: 1.54 g $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (59.5 % d.Th.).

Analyse:

$\text{Cl}_2\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$

B: E = 106.1 mg, 4.20 ml 0.1n NaOH, 4.28 %; ber. 4.18 %

Fe: E = 84.8 mg, 3.30 ml 0.1n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 21.73 %; ber. 21.59 %

Cl: E = 86.0 mg, 6.60 ml 0.1n AgNO_3 , 27.21 %; ber. 27.42 %

Mol.-Gew.: E = 120.5 mg, $\Delta T = 0.119^\circ$, 235.0; ber. 258.70

Ergebnis: Die Umsetzung von BCl_3 mit $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ im Molverhältnis 1 : 1 führt in ca. 60proz. Ausbeute zu einem $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$.

Abkürzungen

Me = CH_3

Ät = C_2H_5

Prop = C_3H_7

Bu = C_4H_9

Hex = C_6H_{13}

Cp = C_5H_5

THF = Tetrahydrofuran

me = Metall

Ph = C_6H_5

i.Vak. = im Vakuum

im ÖV = im Ölpumpenvakuum

im WV = im Wasserstrahlvakuum

im HV = im Hochvakuum

D. Zusammenfassung

1. Die Umsetzung von Dibutylborchlorid Bu_2BCl mit Kalium/Natrium-Legierung in Äther im Verhältnis 1 : 2 führt nach längerem Rückflußkochen zu einer rotbraunen Lösung von "Dibutylborkalium", in der das Verhältnis von K : B = 0.75 : 1.0 beträgt:



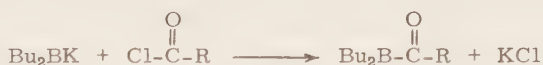
Zwischenprodukte sind Tetrabutylldiboran $\text{Bu}_4\text{B}_2\text{H}_2$ und Tetrabutylldibor $\text{Bu}_2\text{B}-\text{BBu}_2$, wovon nur letzteres wegen seiner großen Disproportionierungstendenz



nicht isolierbar ist.

Die Reaktionslösung von "Dibutylborkalium Bu_2BK " ist nicht einheitlich und enthält ungefähr 25 Mol-% Bor in anderer Form.

So entstehen durch Umsetzung von " Bu_2BK -Lösungen" mit Acylhalogeniden vom Typ $\text{Cl}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$ Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Bu}_2\text{B}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$:



wobei R = Me, Ph, OÄt sein kann.

Säuren, wie HCl in Äther und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ reagieren unter Wasserstoffentwicklung und Salzbildung:



X = Cl, $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$.

Bortriphenyl eliminiert KH aus " Bu_2BK " unter Bildung von $\text{K}[\text{BHPH}_3]$ und $(\text{C}_4\text{H}_8\text{BC}_4\text{H}_9)_2$.

Wenig übersichtlich verlaufen Reaktionen mit B_2H_6 , CO_2 , CS_2 und Schwefel, die bislang noch nicht vollständig aufgeklärt werden konnten.

Die Hydrolyse von "Bu₂BK" mit D₂O liefert über 90 % HD statt des erwarteten D₂, was für das Vorliegen von B-H-Bindungen und ~~eben~~ eine B-K-Bindung im "Bu₂BK" spricht. Eine Deutung dieses Befundes wird gegeben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die "Bu₂BK-Lösung" sich in einigen Reaktionen so verhält, als würden Moleküle der Formel Bu₂BK vorliegen, während andere Umsetzungen damit nicht im Einklang sind und Zweifel an der Existenz von Bu₂BK aufkommen lassen.

2. Im Gegensatz zu dem den Alkaliorganylen ähnelnden "Bu₂BK" lassen sich jedoch auch Bor-Metall-Verbindungen mit kovalenter δ -Bindung herstellen. Verbindungen des Typs $\begin{smallmatrix} X \\ \diagdown \\ B \\ \diagup \\ Y \end{smallmatrix} Mn(CO)_5$ sind leicht zugänglich:



X = Y = Me₂N; X = Ph, Y = Me₂N.

Sie sind alle relativ instabil und zersetzen sich an der Luft.

Das Bis(dimethylamino)-bor-manganpentacarbonyl (Me₂N)₂B-Mn(CO)₅ reagiert mit SO₂, Schwefel und PPh₃ zu (Me₂N)₂B-(SO₂)-Mn(CO)₅, (Me₂N)₂B-S-Mn(CO)₅ und (Me₂N)₂B-Mn(CO)₄PPh₃.

Stabiler und mannigfaltiger sind hingegen die triphenylphosphin-substituierten Verbindungen, die nach demselben Reaktionsprinzip dargestellt werden können:



X = Y = Me₂N; X = Y = Ph; X = Y = Bu; X = Y = Cl.

Daß es sich bei den genannten Verbindungen um echte Bindungen zwischen Bor und Mangan handelt, beweist z.B. die Spaltung mit Brom.

Alle Verbindungen mit einer Bor-Mangan-Bindung sind reduktionsaktiv und scheiden aus Silbernitratlösung metallisches Silber aus.

Das Dichlorbor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin Cl₂B-Mn(CO)₄PPh₃ erweist sich als Ausgangsverbindung für weitere Synthesen z.B.:



Neben den angeführten Verbindungen mit einer einzigen Bor-Mangan-Bindung im Molekül existieren auch solche mit zwei bzw. drei. Sie lassen sich z.B. durch Umsetzung äquimolarer Mengen von Borhalogenid und Carbonylmanganat(-I) herstellen:



mit $\text{X} = \text{Me}_2\text{N}$, $\text{Ät}_2\text{N}$, Ph und $\text{Y} = \text{Ät}_2\text{N}$, Cl , H .

Eine Ausnahmeerscheinung bildet die Umsetzung von Diphenylborchlorid mit NaMn(CO)_5 , die zu einem Produkt der wahrscheinlichen Formel $(\text{Ph}_2\text{BMn})_2$ führt, dem nach den bisherigen Untersuchungen als wahrscheinlichste Struktur diejenige eines π -Komplexes zugeschrieben werden kann, doch muß die Strukturfrage als noch offen bezeichnet werden.

Aus den IR-spektroskopischen Daten und Dipolmessungen ergeben sich für die Verbindungen des Typs $\text{XYB-Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$ cis-konfigurierte Strukturen bezüglich der Stellung der Bor- und Phosphoratome zueinander. Außerdem lassen die Lagen der CO-Banden im IR-Spektrum Schlüsse auf die Rückbindung von Metallelektronen zum Boratom und damit auf die Stärke der Bor-Mangan-Bindung zu. Danach gehört z.B. das $\text{Cl}_2\text{B-Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$ zu den Verbindungen mit sehr stabiler, das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn(CO)}_4\text{PPh}_3$ zu jenen mit weniger starker Bor-Mangan-Bindung.

3. Ähnliche Voraussetzungen wie das $[\text{Mn(CO)}_5]^-$ und $[\text{Mn(CO)}_4\text{PPh}_3]^-$ zur Synthese kovalenter Bor-Metall-Bindungen bietet das π -Cyclopentadienyl-dicarbonylo-ferrat $[\text{CpFe(CO)}_2]^-$.

Umsetzungen von $\text{NaFe(CO)}_2\text{Cp}$ mit äquivalenten Mengen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$, Ph_2BCl und BCl_3 führen zu den Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Fe(CO)}_2\text{Cp}$, $\text{Ph}_2\text{B-Fe(CO)}_2\text{Cp}$ und $\text{Cl}_2\text{B-Fe(CO)}_2\text{Cp}$, die eine Bor-Eisen-Bindung enthalten.

Literaturverzeichnis

- 1) E.A.KRAUSE und A.v.GROSSE, Die Chemie der Metallorganischen Verbindungen, Bornträger, Berlin, 1937, S. 207-11
- 2) T. LI CHU, J.Amer.chem.Soc. 75, 1730 (1953)
- 3) R.KÖSTER, Privatmitteilung an H.NÖTH
- 4) C.W.MOELLER und W.K.WILMARTH, J.Amer.chem.Soc. 81, 2638 (1959)
- 5) H.E.BENT und M.DORFMAN, J.Amer.chem.Soc. 54, 2132 (1932)
und 57, 1259, 1924 (1935)
- 6) A.B.BURG und G.W.CAMPBELL, J.Amer.chem.Soc. 74, 3744 (1952)
- 7) R.W.AUTEN und Ch.A.KRAUS, J.Amer.chem.Soc. 74, 3393 (1952)
- 8) T.D.PARSONS, E.D.BAKER, A.B.BURG und G.L.JUVINALL, J.Amer.chem.Soc. 83, 250 (1961)
- 9) M.WEINER, G.VOGEL und R.WEST, Inorg.Chem. 1, 654 (1962)
- 10) R.E.RUNDLE, J.Phys.Chem. 61, 45 (1957)
- 11) H.GILMAN, Quart.Rev. 13, 116 (1959)
- 12) E.WIBERG, O.STECHER, H.J.ANDRASCHECK, L.KREUZBICHLER und E.STAUDE, Angew.Chem. 75, 516 (1963)
- 13) Ch.A.KRAUS und W.N.GREER, J.Amer.chem.Soc. 47, 2568 (1925)
D.BLAKE und G.E.COATES, zitiert in G.E.COATES, Organometallic Compounds, Methnen u. Co. Ltd., London, 2.Auflage, 1960, S. 192
Ch.A.KRAUS und W.N.GREER, J.Amer.chem.Soc. 44, 2629 (1922)
Ch.A.KRAUS und W.V.SSESSIONS, J.Amer.chem.Soc. 47, 2361 (1925)
S.F.KETTLE, J.chem.Soc. 1959, 2936
- 14) Ch.A.KRAUS und C.L.BROWN, J.Amer.chem.Soc. 52, 4031 (1930)
- 15) M.A.RING und D.M.RITTER, J.Amer.chem.Soc. 83, 802 (1961)
- 16) Ch.A.KRAUS und E.S.CARNEY, J.Amer.chem.Soc. 56, 765 (1934)
- 17) H.J.EMELEUS und S.F.A.KETTLE, J.chem.Soc. 1958, 2444
- 18) H.NÖTH, Habilitationsschrift, Univ. München, 1961
- 19) R.J.BROTHERTON, A.L.Mc CLOSKEY, L.L.PETTERSON und H.STEINBERG, J.Amer.chem.Soc. 82, 6242 (1960).
- 20) E.WIBERG und W.RUSCHMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 1583 (1937)
- 21) R.J.BROTHERTON, A.L.Mc CLOSKEY, J.BOONE und H.MANASEVIT, J.Amer.chem.Soc. 82, 6245 (1960)
H.NÖTH und W.MEISTER, Chem.Ber. 94, 509 (1961)
- 22) E.WIBERG und W.RUSCHMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 1393 (1937)
- 23) R.KÖSTER, Angew.Chem. 75, 1079 (1963)
- 24) H.C.BROWN, Hydroboration, W.A.BENJAMIN INC. New York 1962, 1.Auflage IV
- 25) G.E.COATES, Organometallic Compounds, Methnen und Co. Ltd., London, 2.Auflage, 1960, S.101

- 26) H.NÖTH und P.FRITZ, Z.anorg.allg.Chem. 324, 129 (1963)
R.J.BROTHERTON, H.M.MANASEVIT und A.L.Mc CLOSKEY,
J.inorg.Chem. 1, 749 (1962)
- 27) W.GERRARD, J.chem.Soc. 1958, 3648
- 28) J.BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Verlag
D.STEINKOPFF, Darmstadt, 1955, S.105ff.
- 29) R.KÖSTER, Angew.Chem. 73, 66 (1961)
- 30) L.ROSENBLUM, J.Amer.chem.Soc. 77, 5016 (1955)
- 31) H.J.SCHLESINGER und A.O.WALKER, J.Amer.chem.Soc. 57, 621 (1935)
B.M.MICHAILOV, A.A.AKHUNAZARYAN und L.S.VASILEY, Doklad.
Akad.Nauk. SSSR, 136, 828 (1961)
- 32) M.F.HAWTHORNE, Advances Inorg.Radiochem., Academic Press,
1963, Vol.5, S. 308
- 33) H.NÖTH, Habilitationsschrift, Univ. München, 1961
- 34) A.G.MASSEY, J.inorg.nucl. Chem. 25, 175 (1963)
- 35) R.KÖSTER und G.BENEDIKT, Angew.Chem., 75, 346 (1963)
- 36) R.KÖSTER, G.BENEDIKT und M.W.SCHRÖTTER, Angew.Chem., 76,
649 (1964)
- 37) R.KÖSTER und G.BENEDIKT, Angew.Chem., 76, 650 (1964)
- 38) G.WITTIG, G.KEICHER und A.RÜCKERT, Lieb.Annal. 563, 110 (1949)
- 39) E.WIBERG, Naturwiss., 35, 182 (1948)
- 40) S.LUKAS, Dissertation, Univ. München, 1963
- 41) H.NÖTH und W.REGNET, unveröffentl., Dissertation W.REGNET
in Vorbereitung
- 42) H.J.BECHER, Z.anorg.Chem. 270, 273 (1952)
- 43) R.POILBLANC und M.BIGORGNE, Bull.Soc.chim.France, 1962, 1301
G.BOUQUET und M.BIGORGNE, Bull.Soc.chim.France, 1962, 433
- 44) E.W.ABEL, J.chem.Soc. 1959, 1501
- 45) H.NÖTH, Habilitationsschrift, Univ. München, 1961
H.NÖTH, und S.LUKAS, Chem.Ber. 95, 1505 (1962)
H.NÖTH, W.A.DOROCHOV, F.PFAB und P.FRITZ, Z.anorg.Chem.
318, 293 (1962)
H.NÖTH und W.MEISTER, Z.Naturforsch. 17b, 714 (1962)
- 46) COTTON-WILKINSON, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience
Publishers, 1962, S. 633
- 47) H.NÖTH und P.SCHWEIZER, Chem.Ber. 97, 1464 (1964)
- 48) M.F.LAPPERT, Privatmitteilung an H.NÖTH
- 49) R.KÖSTER und G.BENEDIKT, Angew.Chem. 75, 419 (1963)
- 50) G.W.PARSHALL, J.Amer.chem.Soc. 86, 361 (1964)
- 51) W.HIEBER und W.FREYER, Chem.Ber. 92, 1765 (1959)

- 52) H.NÖTH und W.SCHRÄGLE, Chem.Ber. 97, 2218, 2374 (1964)
- 53) R.S.NYHOLM, Vortrag auf der Münchener Chem.Ges., Juni 1964
- 54) F.S.PIPER, F.A.COTTON und G.WILKINSON, J.inorg.nucl.Chem. 1, 165 (1955)
- 55) E.MERCK, Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex S.28
- 56) J.R.JOHNSON, H.R.SNYDER und M.G.VAN CAMPEN, J.Amer.chem.Soc. 60, 1115 (1938)
- 57) R.B.BOOTH und Ch.A.KRAUS, J.Amer.chem.Soc. 74, 1415 (1952)
- 58) E.WIBERG und K.SCHUSTER, Z.anorg.allg.Chem. 213, 77 (1933)
- 59) W.MEISTER, Diplomarbeit, Univ. München 1961
E.WIBERG und K.SCHUSTER, Z.anorg.allg.Chem. 213, 89 (1933)
- 60) R.C.OSTHOFF und C.A.BROWN, J.Amer.chem.Soc. 74, 2378 (1952)
- 61) T.CHARNLEY, H.A.SKINNER und N.B.SMITH, J.chem.Soc. 1952, 2288
- 62) R.L.LETSINGER und I.H.SKOOG, J.Amer.chem.Soc. 77, 2489 (1955)
- 63) R.J.BROTHERTON, Inorg.Chem. 1, 749 (1962)
- 64) H.NÖTH und W.MEISTER, Z.f. Naturforsch. 17b, 714 (1962)
- 65) H.NÖTH und W.MEISTER, Chem.Ber. 94, 509 (1961)
R.J.BROTHERTON, J.Amer.chem.Soc. 82, 6242 (1960)
- 66) O.KLEJNOT, Diplomarbeit, Univ. München, 1953
- 67) H.NÖTH und H.BEYER, Chem.Ber. 93, 928 (1960)
- 68) H.NÖTH und W.SCHRÄGLE, Chem.Ber. 97, 2374 (1964)
- 69) R.KÖSTER, Privatmitteilung an H.NÖTH
- 70) R.KÖSTER, Angew.Chem. 75, 419 (1963)
- 71) G.BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Verlag F.ENKE, Stuttgart 1962, 2.Auflage. S. 1519
- 72) E.O.FISCHER und R.BÖTTCHER, Z.f.Naturforsch. 10b, 600 (1955).

Lebenslauf

Am 22. Januar 1937 wurde ich als Sohn des Rektors Josef Schmid und seiner Ehefrau Adelheid Schmid, geb. Dirr, in Villingen/Schwarzwald geboren.

Von 1943 bis 1948 besuchte ich mit kriegsbedingten Unterbrechungen die Volksschule in Bräunlingen, Kreis Donaueschingen und trat 1948 in das Realgymnasium in Donaueschingen ein.

Nach dem Abitur begann ich im Sommersemester 1957 das Studium der Chemie an der Universität München. Dort legte ich im Oktober 1959 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Februar 1962 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Am 31. Mai 1963 verheiratete ich mich mit Ludowika Seemann aus Hechingen/Hohenzollern.

Von April 1962 bis Juli 1964 fertigte ich die Diplomarbeit und Dissertation unter Leitung von Herrn Dozent Dr. rer. nat. Heinrich Nöth am Institut für Anorganische Chemie der Universität München an.

